

I N Ż Y N I E R I A BIOMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 28
Rok VI
ISSN 1429-7248

WRZESIEŃ 2003

WYDAWCA:

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

KOMITET REDAKCYJNY:

Redaktor naczelny
Stanisław Błażewicz

Sekretarz redakcji,
Skład komputerowy
Augustyn Powroźnik

Redaktor
Elżbieta Godlewska

RADA NAUKOWA:

Jan Ryszard
Dąbrowski

Jan Chłopek

Tadeusz Cieślík

Monika Gierzyńska-
Dolna

Andrzej Górecki

Wojciech Maria Kuś

Jan Marciniak

Stanisław Mazurkiewicz

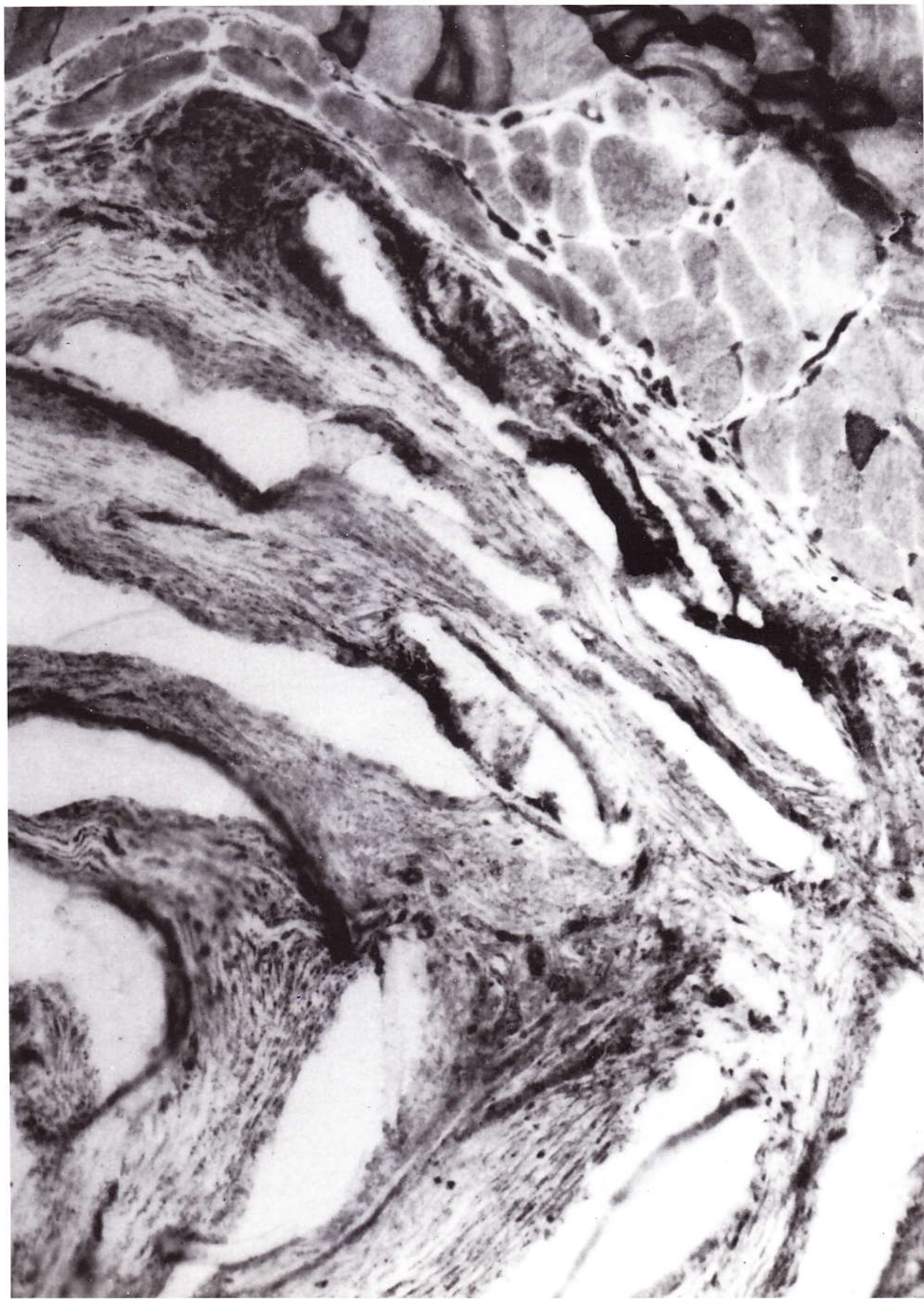
Stanisław Mitura

Roman Pampuch

Bogna Pogorzelska-
Stronczak

ADRES REDAKCJI:

Akademia
Górnictwo-Hutnicza
al. Mickiewicza 30/A-3
30-059 Kraków



SPIS TREŚCI

BADANIA HISTOPATOLOGICZNE ODCZYŃWÓW TKANKOWYCH WOKÓŁ WSZCZEPU BIOCERAMICZNEGO MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL	3
---	---

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, M. ŁĄCZKA,
K. CHOLEWA-KOWALSKA, K. ZIELIŃSKI, R. KOKTYSZ

BADANIA BIOMECHANICZNE NOWEJ GENERACJI CERAMIKI SZ2 JAKO MATERIAŁÓW KOŚCIO- ZASTĘPCZYCH STOSO-WANYCH W WYPEŁNIENIU UBYTKÓW KOSTNYCH WYTWORZONYCH DOŚWIADCZALNIE	8
---	---

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, S. MAZURKIEWICZ,
M. ŁĄCZKA, K. CHOLEWA-KOWALSKA, R. KOKTYSZ

BADANIA BIOZGODNOŚCI TKANKOWEJ MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL	12
---	----

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, L. ZAMORSKA, M. ŁĄCZKA,
K. CHOLEWA KOWALSKA, M. ŻOŁNIEK, E. MENASZEK,
R. KOKTYSZ

ROLA OBRÓBKII POWIERZCHNIOWEJ W KSZTAŁTOWANIU WŁASNOŚCI UŻYTKOWYCH IMPLANTÓW ZE STOPÓW TYTANU	17
---	----

MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA, TADEUSZ WIERZCHOŃ,
JANINA ADAMUS, PIOTR LACKI

SYNTEZA POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO) - POLIMERU STOSOWANEGO W INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ	21
---	----

JOLANTA POLACZEK, JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI

SYSTEM STABILIZACJI PRZESZCZEPU KOSTNEGO ALLOGENICZNEGO W PROTEZOPLASTYCE REKONSTRUKCYJNEJ I REWIZYJNEJ PANEWK ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO	24
---	----

B. WÓJCIK, J. JASIŃSKI, B. STODOLNIK, L. JEZIORSKI, M. LUBAS
T.S. GAŻDZIK

WPLYW WARUNKÓW IN VITRO NA STAN GRANIC MIĘDZYFAZOWYCH KOMPOZYTÓW WŁÓKNISTYCH STOSOWANYCH NA IMPLANTY	26
--	----

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

*Streszczane w Applied Mechanics Reviews
Abstracted in Applied Mechanics Reviews*

CONTENTS

EVOLUTION AND TYPE OF HISTOLOGICAL CHANGES IN THE AREA ADJESCENT TO IMPLANTED, ZOL-GEL DERIVED, CERAMIC SZ2 BIOMATERIAL	3
--	---

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, M. ŁĄCZKA,
K. CHOLEWA-KOWALSKA, K. ZIELIŃSKI, R. KOKTYSZ

THE STRENGHT TEST ANALYSIS WITH NEW GENERATION BIOCERAMICS SZ2 AS A BONE SUBSTITUTE OF BONE FILLED WITH EXPERIMENTAL BONE DEFECT	8
---	---

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, S. MAZURKIEWICZ,
M. ŁĄCZKA, K. CHOLEWA-KOWALSKA, R. KOKTYSZ

TISSUE BIOCOMPA-TIBILITY RESEARCH OF THE SZ2 MATERIAL OBTAINED WITH USE OF ZOL-GEL METHOD	12
---	----

K. NIEDZIELSKI, M. SYNDER, L. ZAMORSKA, M. ŁĄCZKA,
K. CHOLEWA KOWALSKA, M. ŻOŁNIEK, E. MENASZEK,
R. KOKTYSZ

A ROLE OF SURFACE TREATMENT IN CREATION OF PROPERTIES OF IMPLANTS MADE OF TITANIUM ALLOYS	17
---	----

MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA, TADEUSZ WIERZCHOŃ,
JANINA ADAMUS, PIOTR LACKI

SYNTHESIS OF POLY(ASPARTIC ACID) - POLYMER USED IN BIOMEDICAL INGENERING	21
--	----

JOLANTA POLACZEK, JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI

STABILIZATION SYSTEM OF THE BONE ALLOGENIC GRAFT IN THE RECONSTRUCTIVE AND REVISION PROTESOPLASTY OF THE HIP JOINT ENDOPROSTHESES ACETABULUMS	24
--	----

B. WÓJCIK, J. JASIŃSKI, B. STODOLNIK, L. JEZIORSKI, M. LUBAS
T.S. GAŻDZIK

THE EFFECTS OF IN VITRO CONDITIONS ON THE INTERFACES IN FIBRE COMPOSITES USED AS IMPLANTS	26
---	----

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

*Wydanie dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych
Edition financed by State Committee for Scientific Research*

BADANIA HISTOPATOLOGICZNE ODCZYŃWÓW TKANKOWYCH WOKÓŁ WSZCZEPU BIO-CERAMICZNEGO MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, ŁĄCZKA M.**,
CHOLEWA KOWALSKA K.***, ZIELIŃSKI K.***, KOKTYSZ R.***

*KLINIKA ORTOPEDII I ORTOPEDII DZIECIĘCEJ
UNIwersYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI

**KATEDRA SZKŁA I EMALII

AKADEMII GÓRNICZO HUTNICZEJ W KRAKOWIE

***ZAKŁAD PATOMORFOLOGII I CYTOBIOLOGII KLINICZNEJ WYDZIAŁU
WOJSKOWO-LEKARSKIEGO UNIwersYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI

Celem pracy była ocena histopatologiczna procesów towarzyszących wypełnieniu doświadczalnie wytworzonego ubytku kostnego materiałem bioceramicznym Sz2 wyprodukowanym w Katedrze Emalii i Szkła Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie. Do badań użyto bioszklę otrzymanego metodą zol - żel o składzie chemicznym: 80 %mol SiO₂; 4 %mol P₂O₅; 16 %mol CaO.

Materiał i metodyka

W badaniach doświadczalnych wykorzystano łącznie 87 królików rasy mieszanej o średniej wadze 3650 gramów (minimalna waga 3150 g, maksymalna 4200 g). Wszystkie króliki pochodziły z hodowli prowadzonej w Zwierzętarń Akademii Medycznej w Łodzi. Zaplanowane badania przeprowadzono w okresach obserwacji po 3, 6 i 12 tygodniach od daty wykonania operacyjnego ubytku kostnego i wypełnienia go odpowiednim materiałem.

Wszystkim królikom według własnej modyfikacji metody podanej przez Schmitta i Weeller w 1997 roku [6, 8] wykonywano ubytek kostny kości promieniowej przedramienia królika o wymiarach 20 mm x 5 mm x 5 mm. Ubytek kostny nie obejmował pełnej grubości kości, w dnie kości promieniowej pozostawiano listwę kostną o szerokości 3 do 4 mm, która łączyła brzozy wytworzonego ubytku kostnego dla międzyodłamowej stabilizacji wewnętrznej.

Obszar wytworzonego ubytku kostnego w prawym przedramieniu wypełniano bioszklą Sz2 w objętości ok. 0,5 cm³, a w lewym mrożonymi allogennymi przeszczepami kostnymi oznaczonymi literą P, królików w ilości ok. 0,5 g. W ubytek lewego przedramienia wszczepiano wcześniej przygotowane allogenne mrożone gąbczaste przeszczepy kostne P pobrane z dalszych nasad kości udowej i bliższych nasad kości piszczelowej. Przeszczepy kostne P przechowywano w jałowych buteleczkach w zamrażarce, w temperaturze -180 C przez 6 tygodni, po tym czasie implantowano je w wytworzony ubytek kostny przedramienia. Po 3, 6, 12, tygodniach od zabiegu operacyjnego króliki uśmiercano jednorazową dawką śmiertelną Vetbutalu.

Do badań histopatologicznych uzyskano od 1 do 3 przekrojów kostnych w płaszczyźnie prostopadłej do długiej osi kości grubości do około 3 mm każdy. Uzyskane wycinki tkankowe umieszczano w typowym roztworze odwapniającym będącym mieszaniną kwasów octowego i solnego oraz for-

EVOLUTION AND TYPE OF HISTOLOGICAL CHANGES ...³... IN THE AREA ADJESCENT TO IMPLANTED, ZOL-GEL DERIVED, CERAMIC SZ2 BIOMATERIAL

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, ŁĄCZKA M.**,
CHOLEWA KOWALSKA K.***, ZIELIŃSKI K.***, KOKTYSZ R.***

*KLINIKA ORTOPEDII I ORTOPEDII DZIECIĘCEJ
UNIwersYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI

**KATEDRA SZKŁA I EMALII

AKADEMII GÓRNICZO HUTNICZEJ W KRAKOWIE

***ZAKŁAD PATOMORFOLOGII I CYTOBIOLOGII KLINICZNEJ WYDZIAŁU
WOJSKOWO-LEKARSKIEGO UNIwersYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI

The aim of the work was histopathological evaluation of the processes accompanying filling of experimentally created bone loss with bio-ceramic material Sz2 produced in the Chair of Enamel and Glass of the University of Science and Technology in Cracow. For experiments a zol-gel derived bio-glass with the following chemical composition: 80% mol SiO₂; 4% mol P₂O₅; 16% mol CaO was used.

Material and methods

For experiments total number of 87 rabbits of mixed breed were used. The rabbit's mean weight was 3650 grams (minimal weight - 3150 g, maximal - 4200 g). All rabbits came from one breed conducted by Medical Academy Zoo in Lodz. Planned experiments were carried out in four observation periods: 3, 6 and 12 weeks after the date of surgical performance of a bone loss and its filling with a proper material.

A 20 mm x 4 mm x 4 mm bone loss of radial bone from rabbit's forearm was performed according to our own modification of the method described by Schmit and Weeller in 1997 [6, 8]. The bone loss did not comprise the full thickness of a bone. On the bottom of a radial bone a 3 to 4 mm wide bone bar was left, and the bar connected edges of the bone loss in order to provide internal stabilisation.

The area of a bone loss in the right forearm was filled with approximately 0.5 cm³ of Sz2 bio-glass, and in the left forearm with approximately 0.5 g of frozen allogeneous rabbit bone transplants, marked with the letter "P". The bone loss of the left forearm was filled with an implant of previously prepared allogeneous frozen spongy bone transplants P taken from distal epiphysis of femoral bone and proximal epiphysis of tibial bone. Bone transplants P were stored in aseptic bottles in freezer, in -180 C for 6 weeks, and after this time they were implanted into created bone losses in forearms. After 3, 6 and 12 weeks after surgery the rabbits were sacrificed with one lethal dose of Vetbutal.

For the purpose of histopathology, 1 to 3 bone cross sections were obtained in the plane perpendicular to the long axis of the bone, each up to 3 mm thick. The obtained bone specimens were then placed in a typical decalcifying solution, a mixture of acetic, and hydrochloric acids, as well as formaldehyde; the duration of decalcification has been determined experimentally (based on a few pilot specimens) as 72 hours. After decalcification every specimen was neu-

maldehydu, czas odwapniania określono doświadczalnie (na podstawie kilku wycinków pilotażowych) na 72 godziny. Po odwapnieniu każdy z preparatów zobojętniano a następnie przeprowadzano przez szereg alkoholi i ksilenów do parafiny. Z wykonanych bloczków parafinowych wykonywano następnie od 4 do 6 skrawków grubości 4-5 μm , na co najmniej 2 szkiełkach, które to skrawki następnie barwiono Hematoksyliną i Eozyną oraz metodą trójkromatyczną wg Massona. Każdy z wycinków oceniano w mikroskopie świetlnym.

Materiał histologiczny oceniany w tej części badań stanowiły również wycinki pochodzące z mięśni pośladkowych badanych zwierząt, w które wszczepiano badany materiał bioaktywny - poza etapem odwapniania, który nie był w tym wypadku konieczny, postępowanie z tymi wycinkami było identyczne jak opisane wyżej dla materiału kostnego. Na wybranych wycinkach z mięśni pośladkowych z wszczepionym biomateriałem wykonano dodatkowo barwienie ujawniające jony wapnia dla sprawdzenia ew. wapnienia w sąsiedztwie materiału ceramicznego.

Wyniki

W wycinkach pochodzących z pierwszego okresu obserwacji, po 3 tygodniach od daty zabiegu operacyjnego, stwierdzano najczęściej wokół drobin materiału ceramicznego zmiany odczynowe o różnym nasileniu - od niewielkiego włóknienia z niezbyt nasilonym odczynem zapalnym monocytarnym z domieszką makrofagów aż do rozległych odczynów zbudowanych z wiotkiej tkanki łącznej z licznymi makrofagami i niewielką ilością komórek wielojądrowych typu około ciała obcego. Załedwie w 1 przypadku stwierdzono obecność odczynów granulocytarnych typu ropnia tworzącego się wokół zgrupowania fragmentów materiału ceramicznego. Dość charakterystycznym znaleziskiem w tej grupie preparatów były różnej wielkości konglomeraty drobin materiału ceramicznego leżące w luźnej tkance łącznej i otoczone wąskim pasem odczynów komórkowych głównie limfocytarnych - obszary te sprawiały wrażenie jakby większe drobinyszki uległy separacji i rozpadowi na mniejsze nieregularne ziarna. W kilku przypadkach stwierdzono nawet obrazy "wnikania" pasm tkanki łącznej i nacieku limfocytarnego w obręb dużych ziaren biomateriału. Ten dość charakterystyczny obraz można jak się wydaje, tłumaczyć strukturą drobin materiału ceramicznego zbudowanego się z twardej, słabo rozpuszczalnej krzemionki oraz otaczającej ją i tworzącej liczne przegrody otoczce "hydroksyapatytowej" podatniejszej na działanie biologicznych "rozpuszczalników" znajdujących się w tkance ziarninowej. Badanie mikroskopowe nie pozwala na pewne ustalenie składu i pochodzenia krzemionki i otoczki hydroksyapatytowej, ale ich barwność i układ mogą uzasadniać hipotezę o fosforowo-wapiennym pochodzeniu.

W grupie zwierząt badanych po 3 tygodniach od operacji obserwowano rozległe proliferacje beleczek kostnych i chrząstki tworzące niekiedy układy przypominające histologiczne struktury kostniaków gąbczastych czy kostniakochrzęstniaków (oczywiście bez cech rozrostu typowo nowotworowego!). Obserwacje mikroskopowe zdają się wskazywać na dwa źródła tworzenia kości: jednym z nich jest proliferacja kostniny kostnawej i ogniska metaplastji kostnej tkanki łącznej w sąsiedztwie pozostawionej kości (vide metodyka operacji) oraz pozostawionych fragmentów okostnej; drugim źródłem tworzenia się elementów kostnych w sąsiedztwie wszczepu jest kostnienie na podłożu chrzęstnym. W wielu z analizowanych preparatów tej grupy stwierdzano, obszary proliferacji, o różnym nasileniu, młodej chrząstki szkieletowej. Na ogół występowały one w sąsiedztwie

tralizacji, and passed through a series of alcohols, and xylens to paraffine. From the obtained paraffine blocks 4 to 6 sections, 4 5 μm thick, were made, at least on two slides which were then stained with Hematoxylin and Eosin, and the trichromatic Masson method. Each of the slides was initially evaluated in a light microscope. The histopathologic material, evaluated in this part of the study, also consisted of specimens obtained from the gluteal muscles of the studied animals. The muscles were also implanted with the studied bioactive material. Aside from the decalcification phase, which wasn't necessary in this case, the slide preparation procedure was the same, as in the case of the bone specimens (described above). On chosen specimens from the gluteal muscles with the implanted biomaterial, a calcium ions detection stain has also been performed, to check for possible calcification in the muscle area surrounding the ceramic material.

Results

In the specimens obtained in the first period of observation (animals killed after 3 weeks from the surgical procedure), around the implanted biomaterial particles reactive lesions of differing intensity from slight fibrosis with a mild inflammatory reaction, mostly monocyte with some macrophages, all the way to diffuse reactions made up of flaccid connective tissue with numerous macrophages and a small number of multinuclear cells of the "around foreign body" type. Only in one case a granulocyte reaction (abscess) at the implanted material particles grouping site was observed. Quite a characteristic finding in this group were different size conglomerates of ceramic material particles, found in the flaccid connective tissue, and surrounded by a narrow strip of cell mediated reaction, mainly lymphocytic these regions looked as if larger glass particles decomposed into small, irregular grains. In a few cases an occurrence of connective tissue penetration and lymphocyte infiltration into the larger grains of the biomaterial has been found. This rather typical picture can be explained by the structure of the ceramic material, composed of a hard (and hardly soluble) silica, surrounded by hydroxyapatite coat, forming many partitions in the silica. The hydroxyapatite is probably made up of calcium and phosphates the microscopic imaging doesn't allow to determine with certainty the exact chemical composition, but due to the nature of the obtained dying and structure the hypothesis of calcium phosphoric nature of the hydroxyapatite seems to be wellgrounded. Hydroxyapatite is also more susceptible to biological "solvents", present in the granulation tissue. The microscopic observations seem to point to two sources of bone formation: one is the proliferation of the temporary callus and the focal osseous metaplasia of the connective tissue in the area adjacent to the remaining bone (see the methodology of the operation), and the left over callus fragments. Second source of bone elements formation in the neighborhood of the implant is cartilage based ossification. In many of the analyzed specimens in this group, areas of varying intensity young hyaline cartilage proliferation have been found. Most of them have been found in the area adjacent to the left over bone fragment margins, and in the area of the forearm syndesmosis. The cartilage fields in their peripheral regions have shown pronounced, although differing in intensity, ossification and cartilage based new trabecules formation. The morphologic observations pertaining to the studied subgroup of animals can be summed up as follows:

§ at the ceramic implant site, around the implanted material grains, varying intensity irregular formations of inflammatory infiltration are formed, along with connective fibrous

brzegów pozostawionego fragmentu kostnego i w obszarach odpowiadających więzozrostowi łączącemu kości przedramienia. Pola chrzęstne wykazywały w częściach obwodowych wyraźnie zaznaczone, choć zmienne w swym nasileniu kostnienie i tworzenie nowych beleczek kostnych na podłożu chrzęstnym.

Reasumując obserwacje morfologiczne u zwierząt po 3 tygodniach od wszczęcia bioszkiełka stwierdzano:

§ w miejscu wszczęcia wokół ziaren materiału ceramicznego powstają nieregularne układy nacieku zapalnego o zmiennym nasileniu i pasma tkanki łącznej włóknistej;

§ jednocześnie rozpoczyna się proliferacja elementów kostnych pochodzących z pozostawionego fragmentu kostnego oraz okostnej;

§ opisanym wyżej zjawiskom towarzyszy metaplasja chrzęstna więzozrostu promieniowo-łokciowego, proliferacja elementów chrzęstnych i tworzenie się na bazie proliferującej chrząstki nowych beleczek kostnych

§ całość obserwowanego obrazu histologicznego ma charakter nieregularnej blizny chrzęstno-kostnej

Obraz histologiczny wycinków pochodzących od zwierząt uśmierconych po 6 tygodniach od daty zabiegu operacyjnego można określić jako wypadkową obrazów obserwowanych w pierwszym okresie obserwacji, (po 3 tyg.) i w okresie obserwacji po 12 tygodniach. Jednocześnie zmiany obserwowane w tej grupie były najbardziej niejednorodne - sprawiały wrażenie jakby stopień nasilenia kostnienia, odczynu zapalnego, włóknienia i tworzenia chrząstki stanowiły bardziej wypadkową właściwości osobniczych aniżeli stanowiły jakiś odrębny i charakterystyczny obraz tej fazy gojenia się kości po przeprowadzonym zabiegu. Dlatego też uznano za niecelowe szczegółowe opisywanie obrazów histologicznych stwierdzanych w tej grupie zwierząt.

Ocena histologiczna wycinków pobranych z przedramion zwierząt uśmierconych w 12 tygodni od zabiegu operacyjnego charakteryzuje się pewną niejednorodnością. Obrazem dominującym w tej grupie jest wytworzenie nieregularnej blizny kostnej z zaznaczonym odtwarzaniem usuniętej podczas zabiegu kości. Charakterystyczną cechą tej grupy preparatów jest obecność zrostu pomiędzy kością łokciową nieoperowaną i pozostawionym fragmentem kostnym kości promieniowej. Zrosty te najczęściej zbudowane są z gąbczastej nieregularnej i wiotkiej tkanki kostnej, w nielicznych przypadkach stwierdza się w obrębie tego układu beleczek kostnych istnienie rozległych obszarów łącznotkankowych (tkanki łącznej włóknistej) i czasami fragmentów pól chrzęstnych podobnych do opisanych w obserwacjach po 3 tygodniach od zabiegu. W miejscu usuniętego fragmentu kości odbudowuje się zarówno kość gąbczasta jak i zbita część korowa z wyraźnie nieregularnym układem kanałów Haversa. Odbudowa ta w części przypadków bywa niezupełna obejmowała 2/3 obwodu kości lub sprawia wrażenie nadmiernej, (tworzy się nowa kość o 2 lub 3 kanałach szpikowych otoczonych zbitą kością korową). W sąsiedztwie odbudowywanych struktur kostnych stwierdza się pola tkanki łącznej włóknistej z "wtopionymi" w nią drobinami materiału ceramicznego, podobne drobinki stwierdza się także w utkaniu odbudowanej kości.

Wszczepy materiału ceramicznego do mięśni pośladkowych

W grupie zwierząt poddanych ocenie po 3 tygodniach od dokonania wszczepu materiału ceramicznego do mięśni pośladkowych stwierdzano obecność licznych ziaren szkła w mięśniu otoczonych, otorebkowanych wiotką tkanką łączną z obfitym naciekiem zapalnym zawierającym zarówno liczne komórki limfoidalne jak i makrofagi oraz ogni-

tissue strips

§ at the same time begins the proliferation of bone elements from the remaining bone fragment and the callus remaining at the site of operation;

§ the changes described above are accompanied by syn-desmosis' cartilage metaplasia, cartilage proliferation, and the new bone trabecules formation on the basis of proliferating cartilage;

§ the entire histological image has the form of an irregular chondro osseus scar.

The histologic picture of specimens from animals killed after 6 weeks from surgery may be described as a mean of images after 3 weeks and those after 12 weeks of observation. At the same time images observed in this group were most heterogeneous giving the impression, as if the degree of ossification, the intensity of inflammatory reaction, fibrosis, and cartilage formation were more dependent on individual traits, rather than being a definite, characteristic picture of this phase of bone healing after a surgical procedure. That is why the authors thought it pointless to describe in detail the histological images found in this study animal group. A comparison of descriptions, as well as the photographic documentation after 3 and 12 weeks of observation allows to extrapolate as to the character of changes in this observation group (after 6 weeks).

The histological evaluation of specimens taken from the forearms of animals killed after 12 weeks from surgery is somewhat heterogeneous. The dominating picture in this group is the formation of an irregular osseus scar with a remnant rebuilding of the bone excised during surgery. The characteristic trait of this specimen group is the presence of a union between non operated bone and the left over bone fragment.

These osseus unions are usually build from spongy irregular and flaccid bone tissue. In rare cases one can find among these bone trabecules the presence of wide-spread regions of connective tissue (fibrous connective tissue), and sometimes fragments of cartilage fields, resembling those described 3 weeks post surgery. At the place of the excised bone fragment the spongy bone, as well as the compact cortical bone is being rebuild, with a visibly irregular structure of the Havers' canals. This remodelling in some cases is incomplete (as if only 2/3 of the full circumference of the bone have been rebuild), or seems "overdone" (the new bone formed has 2 or 3 bone marrow canals, surrounded by compact cortical bone). In the neighborhood of the rebuild bone structures the fields of fibrous connective tissue are found, with implanted particles of ceramic material. Similiar particles can also be found within the rebuild bone.

Ceramic material implants into the gluteal muscles

In the animal group studied 3 weeks after the ceramic material implant, the presence of multiple grains encapsulated in flaccid connective tissue, with an abundant inflammatory infiltration, containing both numerous lymphoid cells, macrophages, as well as focal gatherings of epithelium like cells, has been found. No case of a pus formation has been observed, or a widespread reaction of the "around foreign body" type. The muscle in the vicinity of the implanted biomaterial grains had marked signs of degeneration, which, however, should be connected with surgical damage, rather than the type of the material implanted. In none of the observed cases focal chondroid metaplasia hasn't been observed, and/or the "de novo" formation of bone trabecules. Only in one case in this group small focal calcifications of the connective tissue surrounding the implanted ceramic material particles have been found.

The picture of the specimens obtained from study animals after 6 weeks post surgery was no different from the

...ska komórek o wyglądzie komórek nabłonkowych. Nigdy nie stwierdzono przypadku odczynu ropnego czy rozbudowanego odczynu typu około ciała obcego. Zaznaczone cechy zwyrodnienia mięśnia w sąsiedztwie wszczepionych drobin materiału należy raczej wiązać z uszkodzeniem operacyjnym aniżeli rodzajem wszczepionego materiału. W żadnym z preparatów nie zaobserwowano ognisk metaplastyki chrzęstnej i/lub tworzenia de novo beleczek kostnych. Tylko w jednym przypadku tej grupy stwierdzono niewielkie ogniska wapnienia tkanki łącznej otaczającej wszczepione drobiny materiału ceramicznego.

Obraz preparatów uzyskanych od zwierząt poddanych obserwacji 6 tygodniowej pokrywał się z opisami histopatologicznymi 3 tygodniowych obserwacji. W obu grupach występował rozplam tkanki łącznej włóknistej wokół drobin materiału ceramicznego.

Ale w preparatach z 6 tygodniową obserwacją naciek zapalny był o mniejszym nasileniu z tendencją do przewagi komórek o wyglądzie nabłonkowych i sporadycznie tworzenia charakterystycznych ziarniaków typu około ciała obcego.

Omówienie wyników

Większość badaczy zajmujących się problemem stosowania biomateriałów ceramicznych w wypełnianiu ubytków kostnych (np. Wheeler, Schmitt, Hakayawa, Kurashina [1, 3, 6, 8]) stwierdzało w sąsiedztwie przeszczepianych materiałów różnie nasilone procesy zapalno-naprawcze z rozmaicie nasilonymi procesami naprawy zupełnej. W większości przypadków obserwowano odbudowę kości od obwodu wprowadzanego do ustroju materiału przy czym w pojedynczych doniesieniach (np. Kurashina [3]) udowodniono osteoindukcyjne (osteoplastyczne) działanie wszczepianego materiału.

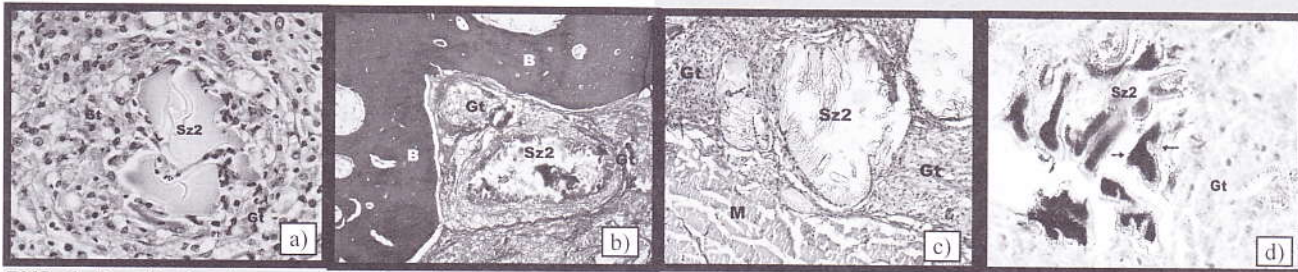
Pozostałe doniesienia raczej świadczą o działaniu osteokondukcyjnym - materiał wszczepiony stanowi "rusztowanie" dla procesów zapalno-naprawczych. Wheeler (8) w bada-

one described above. In this group the proliferation of the fibrous connective tissue has also been observed around the ceramic material particles. The inflammatory infiltration, if found, was of a lesser intensity than in the after 3 weeks group, and the predominant cells were epithelial like, and rarely the formation of typical "around the foreign body" granulomas has been observed.

Results discussion

Most of the investigators interested in problems of ceramic bio-materials usage for bone loss filling (e.g. Wheeler, Schmitt, Hakayawa, Kurashina [1, 3, 6, 8]) found variously intensified inflammatory-reparatory processes with various stages of complete repair processes in the area adjacent of the transplanted materials. In most of the cases bone reconstruction up to the perimeter of the implanted material was found, but in single reports (e.g. Kurashina [3]) a osteo-inductive (osteoplastic) activity of the implanted material was shown. Other reports evidence rather about osteo-conductive activity - the implanted material acts as a "scaffold" for inflammation-reparative processes.

Wheeler [8] in her fluorescence and polarised light microscopy studies showed after 4 weeks of observation a presence of rich-cellular inflammation infiltration and collagen fibres gathering and "adhering" around bio-glass granules. Formation of collagen fibres clusters around glass granules was higher after 8 weeks of observation. Basing on those observations she has formulated a conclusion that bio-glass granules serve as a matrix for collagen fibres and cellular infiltration that are precursors of bone formation. Observations made by Schmitt [6] prove that bone "regrowth" in cases of bio-glass usage proceeds from the edges of the artificial loss. He has also found both bone re-creation and covering bio-glass granules with fibrous connective tissue and inflammation reaction, and kind of the observed reaction depended on the used material and on the level of its dispersion. Differences in behaviour of the mate-



RYS. 1. Przykłady obserwowanych zmian histopatologicznych - szczegółowy opis w tekście pracy.

a) Reakcja zapalna wokół ziarna bioceramiki po 3 tygodniach obserwacji - zwraca uwagę brak komórek olbrzymich wielojądrowych.

b) Tworzenie się kości zbitej w sąsiedztwie materiału bioceramicznego i tkanki ziarninowej

c) Biomateriał Sz2 wszczepiony do mięśnia poprzecznie prążkowanego - 3 tygodnie po implantacji.

d) Specyficzne barwienie ujawniające jony Ca^{2+} - w obszarze wszczepionego biomateriału Sz2 stwierdza się duże skupisko jonów wapnia. Nie stwierdzono obecności jonów wapnia w tkance ziarninowej otaczającej implantowany materiał.

(Sz2 - ziarna bioceramiki Sz2; Gt - tkanka ziarninowa; B - kość zbitej w sąsiedztwie implantu; M - mięsień poprzecznie prążkowany)

FIG. 1. Samples of observed histological changes - detailed description in text.

a) Inflammatory reaction around bioceramic granule after 3 weeks of observation - note granulation tissue without large multinucleated cells.

b) Compact bone formation in neighbourhood of bioceramic material and granulation tissue.

c) Bioceramic material Sz2 implanted into striated muscle - 3 weeks after implantation.

d) Ca^{2+} Specific stain - in the area of implanted Sz2 biomaterial large concentration of Ca^{2+} ions has been shown. There is no specific stain in surrounding granulation tissue

(Sz2 - Sz2 bioceramic granules; Gt - granulation tissue; B - compact bone in the implant area; M - striated muscle)

niach z użyciem mikroskopii fluoroscencyjnej i mikroskopu świetlnego ze światłem spolaryzowanym wykazała po 4 tygodniach obserwacji obecność bogatokomórkowego nacieku zapalnego oraz skupiania się i "przylegania" włókien kolagenowych wokół ziaren bioszklą. Powstawanie skupisk włókien kolagenowych wokół ziaren bioszklą było większe po 8 tygodniach obserwacji. Na podstawie tych obserwacji sformułowała wniosek, że ziarna bioszklą służą jako matryca dla włókien kolagenowych i nacieku komórkowego będących prekursorami formowania się kości.

Obserwacje poczynione przez Schmitt'a [6] dowodzą, że "odrastanie" kości w przypadkach zastosowania bioszklą następuje od brzegów wytworzonego ubytku, przy czym stwierdził zarówno odbudowę kości jak i otaczanie ziaren bioszklą tkanką łączną włóknistą i odczynem zapalnym a rodzaj obserwowanej reakcji zależał od zastosowanego materiału i stopnia jego dyspersji. Różnice w zachowaniu się testowanych przez Schmitta materiałów można jak się zdaje dość prosto wyjaśnić - "napelzające" w obszar ubytku komórki (głównie fibroblasty) są komórkami wielopotentnymi (Robbins) zdolnymi do różnicowania się w różnych kierunkach. Różnicowanie się komórek np. w kierunku osteocytów w znacznym stopniu indukowane jest właściwościami otoczenia tkankowego w jakim znalazła się komórka - tym samym w środowisku bioszklą będziemy obserwowali tendencje do powstawania "torebki" łącznotkankowej (fibroblasty staną się dojrzałymi fibrocytami produkującymi kolagen podczas gdy w otoczeniu zdemineralizowanej kości tkanki te będą się różnicowały w kierunku kostniny kostnej a następnie w pełni wykształconej kości zbitej (a przy odpowiednio długim czasie obserwacji - odtworzonej w pełni kości beleczkowej). Na obrzeżu wszczepionego materiału osteocyty będą "migrowały" po wytworzonym przez biomateriał rusztowaniu i odtwarzały strukturę kości początkowo tylko w ograniczonym do brzegu obszarze podczas gdy w częściach centralnych ubytku będzie dominować odczyn zapalny i włóknisty. Vogel [7] w badaniach na królikach wytwarzał w kłykcii kości udowej łożę do której implantował po 100mg trzech różnych modyfikacji bioszklą Hencha. Oceny histologiczne dokonywał w 1, 4 i 12 tygodniu. W obserwacjach 1 tygodniowych stwierdził rozrost tkanki ziarninowej z licznymi komórkami nacieku zapalnego i licznymi proliferującymi naczyniami włosowatymi jednakże ubogą w elementy włókniste. Na powierzchni wytworzonej łoży obserwowano obecność kości gąbczastej a w przestrzeniach międzykomórkowych potwierdzono znaczne wysycenia macierzy pozakomórkowej solami wapnia i fosforu. Po 4 tygodniach wykazał, oprócz znacznego zwiększenia się limfocytarnego nacieku zapalnego, wyraźną mineralizację tkanek miękkich obszaru wszczepu z tworzeniem się kości i odczynami obrzymiokomórkowymi typu około ciała obcego. W obszarach zastosowanego biomateriału stwierdzono obecność pęknięć i szczelin, które wypełniała proliferująca tkanka łączna.

Lin [4] w badaniach na królikach z wytworzona łożą kostną w kłykcii kości udowej po 2 tygodniach od implantacji bioszklą zauważył, że obszar wytworzonego ubytku kostnego wypełniony jest tkanką łączną.

Badania własne w znacznym stopniu potwierdzają opisane wyżej procesy zachodzące w sąsiedztwie i we wnętrzu obszaru wypełnionego bioszklą. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że w przeprowadzonych badaniach polegających na wszczepieniu testowanego materiału w mięśnie królika nie stwierdzono bezpośredniego osteoindukcyjnego działania szkła Sz2. Natomiast w wytworzonej łożu kostnej materiał ten wykazywał znaczne właściwości osteokondukcyjne. Reakcje tkankowe w sąsiedztwie testowanego bioszklą nie odbiegały w zasadniczy sposób od tych

rials tested by Schmitt may be, as it seems, quite easily explained: cells "crawling" into the loss area (fibroblasts mainly) are multi-potential cells (Robbins) able to differentiate in various directions. Cells differentiation for example towards osteocytes is largely induced by properties of the tissue surroundings in which there is a cell - so in the bio-glass environment we will observe tendencies for connective tissue "capsule" formation (fibroblasts will become adult fibrocytes producing collagen) and in the environment of demineralised bone the tissue will differentiate towards callus, and subsequently towards fully developed compact bone (and with observation time long enough - fully recreated trabecular bone). On the edges of the implanted material osteocytes will "migrate" on a scaffold formed by the bio-material and will re-create bone structure on a limited area adjacent to the edge at first, when in the central parts of the loss inflammation reaction and fibrous reaction will prevail. Vogel [7] in studies on rabbits created sites in femoral bone condyle. Into the site he implanted 100 mg of three different Hensch bio-glass modifications. Histological evaluation was made after 1, 4 and 12 weeks. In 1 week observations he found growth of granulation tissue with numerous cells of inflammation inflow and numerous proliferating capillary vessels, but low fibrous elements. On the surface of the site presence of trabecular bone was observed, and in intracellular spaces extracellular matrix was found largely saturated with calcium and phosphorus salts. After 4 weeks he showed clear mineralization of soft tissues of implant area with bone formation and gigantocellular reactions around the foreign body along with significant growth of limfocytic inflammation inflow. Within the areas of the bio-material usage existence of cracks and splits was found, and those cracks were filled with proliferating connective tissue.

Lin [4] in his studies on rabbits with created bone site in femoral bone condyle found after 2 weeks from implantation that the area of bone loss is filled with connective tissue.

Our own studies largely support the described above processes taking place in vicinity and inside the area filled with bio-glass. One should note, however, that in the studies involving implantation of the tested material into rabbit's muscles no direct osteoinductive action of Sz2 glass was found. In the created bone site the material showed, however, significant osteoinductive properties. Tissue reactions in the area adjacent to the tested bio-glass did not differ seriously from those observed by Ito, Lin and Vogl [4,7]. Mc Neill (5) used 5 different bio-materials implanted into the shaft of rabbit's femoral bone. After 4 weeks from the time of implantation in most of the groups he did not report inflammation inflow. In some cases, where inflammation inflow and reparative reaction were found there was also increased number of nuclei found in the gigantic cells and highly vacuolised cytoplasm. The cells showed more features of typical phagocytosing cells around the foreign body and features of macrophages than of osteoclasts. Generally, each of the used bio-glasses was surrounded by scaffold made of newly-formed trabecular bone of various thickness. In single examples granules of bio-glass were partially surrounded by loose connective tissue or granulation tissue containing gigantic cells of foreign body surroundings type.

Conclusions

As it appears from our own observations the Sz2 bio-ceramics used for the study shows biological properties similar to those of materials used elsewhere, and kind and character of the observed tissue reactions suggests a possibility of more wide usage of this material for filling bone losses.

poczynionych przez Ito, Lin i Vogl'a [2, 4, 7]. Mc Neill (5) stosowała 5 różnych biomateriałów wszczepionych w trzon kości udowej królika. Po 4 tygodniach od czasu wszczepienia biomateriału w większości grup nie stwierdzał nacieku zapalnego. W kilku przypadkach, gdzie stwierdzono nacieki zapalne i odczyny naprawcze stwierdzono także zwiększoną liczbę jąder w komórkach olbrzymich z wysoko zwakuolizowaną "piankową" cytoplazmą. Komórki te wykazywały cechy typowych komórek żernych typu około ciała obcego i makrofagów aniżeli osteoklastów. Ogólnie każde z użytych bioszkieł było otoczone przez rusztowanie nowo utworzonej kości blaszkowatej o różnej grubości, chociaż w izolowanych przykładach granule bioszkieł były częściowo otoczone przez luźną tkankę łączną lub ziarninową zawierającą komórki olbrzymie typu około ciała obcego.

Wnioski

Jak wynika z obserwacji własnych, zastosowana do badań bioceramika Sz2 wykazuje zbliżone właściwości biologiczne do materiałów stosowanych na świecie, a rodzaj i charakter obserwowanych odczynów tkankowych wskazuje na możliwość szerszego stosowania tego materiału w wypełnianiu ubytków kostnych.

BADANIA BIOMECHANICZNE NOWEJ GENERACJI CERAMIKI SZ2 JAKO MATERIAŁÓW KOŚCIOZASTĘPCZYCH STOSOWANYCH W WYPEŁNIENIU UBYTKÓW KOSTNYCH WYTWORZONYCH DOŚWIADCZALNIE

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, S. MAZURKIEWICZ.**,
ŁĄCZKA M.***, CHOLEWA-KOWALSKA K.***, KOKTYSZ R. ****

*KLINIKA ORTOPEDII I ORTOPEDII DZIECIĘCEJ
UNIwersytetu Medycznego w Łodzi

**KATEDRA MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

*** KATEDRA SZKŁA I EMALII

AKADEMII GÓRNICZO HUTNICZEJ W KRAKOWIE

****ZAKŁAD PATOMORFOLOGII I CYTOBIOLOGII KLINICZNEJ WYDZIAŁU
WOJSKOWO-LEKARSKIEGO UNIwersytetu Medycznego w Łodzi

Wstęp

W nowoczesnej ortopedii i chirurgii urazowej używanie przeszczepów kostnych allogennych stanowią cenną wartość w uzupełnianiu różnego rodzaju ubytków kostnych. W rozległych ubytkach kostnych zarówno autogenne jak i al-

Piśmiennictwo

References

- [1] Hayakawa T., Yoshinari M., Kiba H., Yamamoto H., Nemoto K., Jansen J.: Trabecular bone response to surface roughened and calcium phosphate (Ca-P) coated titanium implants. *Biomaterials*. 2002; 23: 1025-1031.
- [2] Ito G., Matsuda T., Inoue N., Kamegai T.: A histological comparison of the tissue interface of bioglass and silica glass. *J. Biomed. Mater. Res.* 1987 Apr; 21 (4): 485 - 497.
- [3] Kurashina K., Kurita H., Wu Q., Ohtsuka., Kobayashi.: Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits. *Biomaterials*. 2002;23:407-412.
- [4] Lin F. H., Lin C. C., Liu H.C., Huang Y. Y., Wang C. Y., Lu C. M.: Sintered Porous DP - bioactive glass and hydroxyapatite as bone substitute. *Biomaterials*. 1994; 15 (13): 1087-1099.
- [5] MacNeill S. R., Cobb C. M., Rapley J.W., Glaros AG, Spencer.: In vivo comparison of synthetic osseous graft materials. A preliminary study. *J. Clin. Periodontol.* 1999 Apr; 26 (4): 239 245.
- [6] Schmitt J. M., Buck D. C., Joh S. Lynch S. E., Holinger J. O.: Comparison of porous bone mineral and biologically active glass in critical - sized defects. *J. Periodontol.* 1997; 68: 1043 - 1053.
- [7] Vogel M., Voight C., Gross U. M., Muller - Mai C. M.: In vivo comparison of bioactive glass particles in rabbits. *Biomaterials*. 2001 Feb; 22 (4): 357-62.
- [8] Wheeler D. L., Stokes K. E., Park H. M., Hollinger J. O.: Evaluation of particulate Bioglass in rabbit radius osteotomy model. *J. Biomed. Mater. Res.* 1997; 35: 249-254.

THE STRENGTH TEST ANALYSIS WITH NEW GENERATION BIOCERAMICS SZ2 AS A BONE SUBSTITUTE OF BONE FILLED WITH EXPERIMENTAL BONE DEFECT

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, S. MAZURKIEWICZ.**,
ŁĄCZKA M.***, CHOLEWA-KOWALSKA K.***, KOKTYSZ R. ****

* CLINIC OF ORTHOPAEDICS, AND CHILD'S ORTHOPAEDICS,
MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ

** FACULTY OF EXPERIMENTAL MECHANICS AND BIOMECHANICS
OF THE INSTITUTE OF TECHNOLOGY CRACOV, POLAND

*** THE DEPARTMENT OF ENAMEL AND GLASS,

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOV

**** PATOMORPHOLOGY AND CYTOBIOLOGY CLINIC DEPARTMENT
OF MEDICINE-ARMY, MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ

Introduction

In a modern orthopaedic and trauma surgery the use of bone allografts is of a great value. In the extensive bone loss both autogenic as well allogenic bone transplantation should be performed. The use of allogenic bone graft could

logenne przeszczepy kostne są bardzo często stosowane. Używane allogenne przeszczepy kostne mogą przenosić choroby dawcy, dlatego różne substytuty kości są szeroko polecane. Badania odporności kości na złamanie można przeprowadzić w różny sposób oceniając jej sprężystość lub kruchość. W badaniach mechanicznych oznacza się najczęściej moduł Younga w próbach na rozciąganie, ściskanie, wyboczenia lub w próbach trójpunktowego czy czteropunktowego zginania. Drugim materiałowym wskaźnikiem jest moduł Kirchhoffa, oznaczany najczęściej w próbach skręcania [1, 2, 3, 4].

Celem badań jest analiza badań wytrzymałościowych kości po wypełnieniu ubytków kostnych nowej generacji bioceramiką Sz2 w doświadczalnym modelu na przedramionach królika.

Materiał i metoda

Do badań użyto bioceramikę Sz2 w formie granul o składzie chemicznym $80\text{SiO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{CaO}$ w (molach). Bioceramika Sz2 otrzymywana była techniką zol-żel o wymiarach granul w przypadku materiału oznaczonego jako S1 od 100 μm do 500 μm oraz dla materiału oznaczonego jako S5 od 500 μm do 800 μm . Bioceramikę nowej generacji wyprodukowano w Katedrze Szkła i Emalii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Materiał S2 był wszczepiany w wytwarzany chirurgicznie ubytek kostny o wymiarach 0,5 x 0,5 x 20 mm kości promieniowej królika. Lewe przedramię było wypełniane materiałem S1, a prawe S5. Grupę kontrolną stanowiły przedramiona królików u których w miejsce ubytku kostnego stosowano mrożone allogenne przeszczepy kostne gromadzone z dalszej nasady kości udowej i bliższej nasady kości piszczelowej.

Badania odporności kości na złamanie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy "Instron" model 4465. Kość podparto na podporach o rozstawie 50 mm i obciążano ją z prędkością 200 mm/min, w kierunku jej naturalnego ugięcia siłą skupioną w środku pomiędzy podporami. Badania przeprowadzono w pomieszczeniu o temperaturze 21°C, i wilgotności 50%. Dane rejestrowane były głowicą pomiarową siły z zakresem do 5000 N i dokładnością do 0,1 N.

Ponieważ badania wytrzymałościowe w modelu z 2 punktowym podparciem nie były dotychczas prowadzone, a ich metodykę opracowywano specjalnie dla potrzeb tej pracy, główny cykl pomiarów poprzedzono badaniami wstępnymi, których głównym celem było przetestowanie stosowanego instrumentarium i określenie wartości brzegowych modelu doświadczalnego. Przed rozpoczęciem zaplanowanych pomiarów w grupie doświadczalnej, w celu określenia wyjściowych parametrów badań mechanicznych, jak również określenia rozrzutu wartości mierzonych wielkości wykonano badania wstępne na nieoperowanych kościach całych i kościach z wytworzonym ubytkiem jednakże bez wszczepu (przeszczepu). W tym etapie z wielkości wyznaczonych, dla określenia których nie jest konieczna znajomość przekroju poprzecznego kości, wyznaczono i rozpatrzono: energię zużytą do chwili uzyskania maksymalnej siły w próbie zginania, energię zużytą do złamania kości oraz funkcję określającą jak dużą siłę należy przyłożyć do kości aby jej ugięcie wynosiło 1mm. Te parametry oznaczano następnie w badaniach materiału doświadczalnego.

Schemat sposobu obciążenia próbki modelu badawczego przedstawiono poniżej określając następujące funkcje:

- D/Y - ugięcie kości przy maksymalnej sile w [mm]
- L/Y - maksymalna siła w badanej próbie w [kN]
- E/Y - energia potrzebna do uzyskania maksymalnej siły w [J]

lead to donor disease, therefore the substitute for bone is highly recommended. Investigations of bone resistance against fracture may be carried out in various ways assessing for instance its elasticity or fragility. In mechanical studies the young modulus is calculated for the tests against extension, side bending tests, compression tests or in three points or four points bending tests. A second common index is the Kirchof modulus for evaluation in torsion tests or three supporting points [1, 2, 3, 4].

The purpose of this study is to analyze the strength of bone, after filling the bone defect with the new bioceramic material Sz2 in forearm of rabbits.

Material and methods: The Sz2 bioceramic in a form of granule was used in this study. The chemical composition of Sz2 consisted of $80\text{SiO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{CaO}$. The granule of Sz2 was done by zol - gel technique and had diameter of 100 μm - 500 μm (S1) and 500 μm - 800 μm (S5). The bioglass has been produced at The Department of Enamel and Glass, Coalmining - Steelmill Academy, Cracov, Poland. The S2 material was implanted in a bone defect, surgically made in a rabbit's radius. The bone defect had a size of 0,5 x 0,5 x 2,0 cm. The left radius was filled with 100 μm - 500 μm granules (S1), and the right radius with 500 μm - 800 μm granules (S5). The control group consisted of rabbits which bone defect in radius was filled with autogenic bone graft collected from distal epiphysis of the femur or proximal of tibial epiphysis.

A study of rabbit bone resistance to bending have been carried out with the use of the resistance set "Instron" model 4465.

The bone was propped up by supports spaced 50 mm and was loaded with the speed of 200 mm per minute in the direction of its natural deflection. The study was performed in a room having temperature 21°C and humidity 50%. The data were registered with a force-measuring head of the range up to 5000N and precision up to 0.1 N.

The two points support model has not been hitherto carried out and their methods have been especially elaborated for this study. The main series of measurements was preceded by initial investigations of which the main purpose has been to test the applied instrumentation and determination of the margin values of the experimental model. Thus before starting the planned measurements in the experimental group preceding studies were made on non-operated whole bones and on bones with performed defect but without an implant, to determine the initial parameters.

We determined and analysed: the energy used from the moment of attaining maximum force in the bending test, the energy used to brake the bone and the function defining the force that should be applied to the bone so that its deflection would amount to 1mm. Those parameters have been then determined in the experimental material.

In our studies we applied the model with two points support. A design of the research model has been presented below, the following functions were determined:

- D/Y - deflection of the bone in millimetres /mm/ at maximum force applied
- L/Y - maximum force in the performed test in Kilo Newton [kN]
- E/Y - energy required to obtain the maximum force in [Jou] [J]
- E - energy used to fracture the bone in Joule [J]
- S - (Slope) the function qualifying the force to be applied to the bone so that its deflection amounts to 1 mm in Newtons/ millimetres (N/mm)

Investigations were performed in forearms of 75 rabbits belonging to three groups only: the group with allogenic "P" implants, with implanted bioceramic biomaterial S1 and S5.

- E - energia zużyta do złamania kości w [J]
- S - (Slope) funkcja określająca jak dużą siłę należy przyłożyć do kości aby jej ugięcie wynosiło 1 mm w [N/mm]

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na 75 przedramionach królików pochodzących z trzech grup: z wszczepionymi przeszczepami allogennymi (P) oraz z wszczepionym materiałem bioceramicznym (S1 i S5). Rozkład ilościowy zwierząt od czasu obserwacji i użytego wszczepu przedstawiono w TABELI 1.

Wyniki

Uzyskane wyniki przedstawiono na RYS. 1-3; umieszczone na nich dwie linie; niebieską i czerwoną, oznaczają wartość ustaloną w badaniu pilotowym dla kości naciętej czyli z wytworzonym ubytkiem kostnym bez stosowania jakiegokolwiek implantu/wszczepu niebieska, natomiast linia czerwona oznacza wartość jaką zaobserwowano przy próbach wytrzymałościowych pełnej grubości kości nie uszkodzonej operacyjnie.

Wyniki pomiaru energii potrzebnej do uzyskania maksymalnej siły (E/Y) w poszczególnych czasach obserwacji i w zależności od stosowanego materiału przedstawia RYS.1.

Stwierdzono, że nie ma statystycznie znamiennych różnic wartości energii potrzebnej do zniszczenia kości pomiędzy badanymi materiałami jak również czasów obserwacji. obserwowane. Natomiast wartości przeciętne mieściły się w zakresie wyznaczonym przez parametry dla kości z wytworzonym ubytkiem bez implantu i kości normalnej nie podanej zabiegowi operacyjnemu.

Bardzo istotnym i najbardziej odpornym na wpływ czynników zewnętrznych (np. grubość kości, obecność dodatkowych tkanek czy inne tego rodzaju elementy) okazała się w badaniach pilotowych energia zużyta do złamania kości. Wyniki pomiarów tej wielkości przedstawiono w RYS.2. Stwierdzono znamienne statystycznie różnice wartości pomiędzy przeszczepem kostnym, a materiałami bioceramicznymi S1 i S5. Stwierdzono również statystycznie znamienne różnice w zachowaniu się poszczególnych biomateriałów w 3, 6 i 12 tygodniu obserwacji. Podobnie jak w przypadku pozostałych parametrów kość z wytworzonym doświadczeniem ubytkiem wypełnionym bądź przeszczepem allogennym, bądź też biomateriałem o różnej wielkości ziarna, który podlegał badaniu w naszym doświadczeniu, wartości średnie po 3, 6 i 12 tygodniach wahały się w granicach pomiędzy zaobserwowowanymi wartościami porównawczymi.

W przeprowadzonych badaniach wytrzymałościowych wyliczono standardowe wartości parametru S (Slope) określającego jak dużą siłę w [N/mm], należy przyłożyć do kości aby jej ugięcie wynosiło 1 mm (RYS. 3). Szczegółowa analiza statystyczna wykazała, że w każdej grupie niezależnie od zastosowania materiału: przeszczepów kostnych i biomateriałów ceramicznych o różnej grubości ziarna, obserwuje się statystycznie znamienne spadki wartości parametru S w 6 tygodniu obserwacji, a następnie jego wzrost. Analiza statystyczna wykazała również, że istnieje statystycznie znamienna różnica uzyskanych wartości po 3 tygodniach obserwacji pomiędzy biomateriałami S1 i S5, a przeszczepem kostnym. Warto też zauważyć, że w przypadku materiału S5 po 12 tygodniach wielkość siły jaką należy przyłożyć do kości aby jej ugięcie wynosiło 1 mm jest niemal równa sile dla prawidłowej kości i niemal dwukrotnie wyższa od siły jaka należy przyłożyć dla kości z wytworzonym ubytkiem bez stosowania wszczepu/implantu kostnego. Takiego wyniku nie zapewnia biomateriał o ziarnie S1, ani przeszczepy kostne, po 12 tygodniach od daty wszczepienia.

A detailed division of the groups into subgroups is given in TABLE 1.

Resultes

In diagrams 1-3 two lines were drawn: blue and red. The blue line represents the value obtained in the guide study for an incised bone or with a produced defect without any implant. The red line represents the value observed in resistance tests for a full bone thickness not damaged by operation.

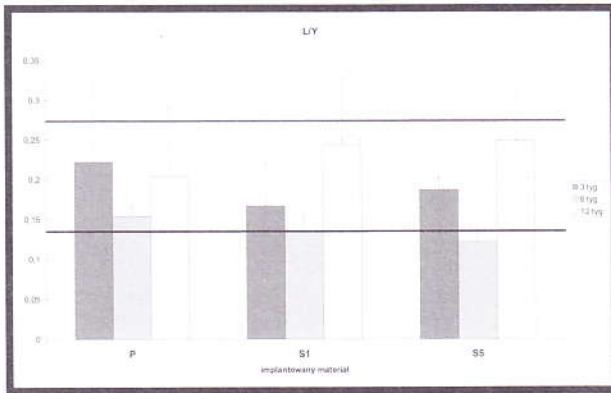
Material Material	Czas obserwacji Time			
	3	6	12	Razem Together
P	8	10	8	26
s1	9	9	7	25
s5	8	8	8	24
Razem Together	25	27	23	75

TABELA 1. Rozkład ilościowy przedramion zwierząt w zależności od czasu obserwacji i użytego wszczepu.
TABLE 1.

The first parameter taken into account in the resistance studies was the energy required to obtain the maximum force in the studied test in dependence on the used implant and the observation time. The results of these observations have been listed in the FIGURE 1. Statistical analysis has shown that there had been no statistically significant differences between the investigated materials and between the observation times for each of the materials.

Very essential and most resistant against external factors such as for example thickness of the bone, presence of additional tissues or elements of other kind, appeared in the guide studies the parameter that defines the energy used to brake a bone. The data of this parameter have been listed in the FIGURE 2. Statistically significant value of differences between a bone implant and the bioceramic materials S1 and S5 were found. Statistically significant differences concerned also the behaviour of particular biomaterials in the 3rd, 6th and twelfth week of observation. The bone with experimentally produced defect filled either with an allogenic implant or the biomaterial of various grain thickness the mean values after 3, 6, and 12 weeks oscilated in the limits values of the bones with experimentally produced bone defect without implant.

In our study of resistance we have calculated such values of the function S designated in the English terminology as (Slope) indicating how great force should be loaded on the bone so that its deflection amounts to 1 mm. The values have been given in [N/mm] and the result have been listed in the FIGURE 3. A detailed statistic analysis showed that in every group both a bone implant as well as the bioceramic material of various grain diametre, statistically significant decrease of tensile strength was observed. In the 6th week an increase of tensile strength was noted and the statistic analysis revealed that there exist a statistically significant difference of the obtained values after 3 weeks of observation, between biomaterials S1 and S5 and bone implant. In the case of the material S5 the after 12 weeks, the result is almost equal with the result observed for the bone without defect and almost twice as high as observed for a bone



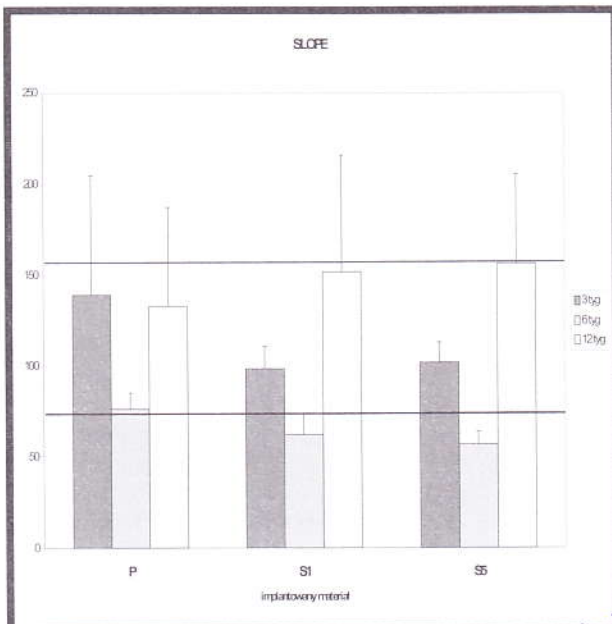
RYS. 1. Wykres kolumnowy maksymalnej siły L/Y [k/N] jaka wystąpiła w badanej próbie w zależności od użytego implantu i czasu obserwacji.

FIG. 1. Column diagram of the maximum force of function L/Y [kN] in comparison of implant used and the observation time.

Ponieważ jest wiele używanych różnych modeli doświadczalnych dlatego trudno jest porównywać wyniki ze sobą. We własnych badaniach uzyskaliśmy podobne wyniki porównywalne do Nakamuro, Wheeler, Yano [5, 6, 7, 8, 9].

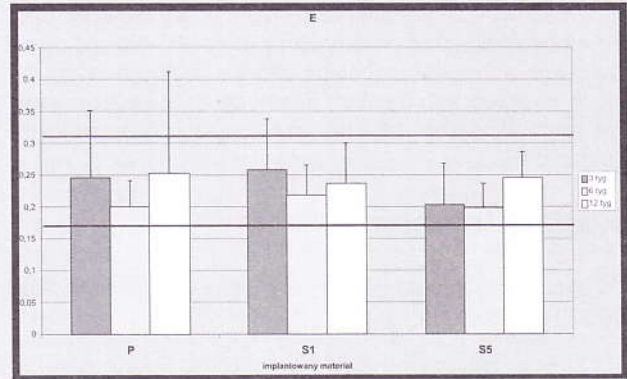
Wnioski

Bioceramika nowej generacji Sz2 może mieć dużą wartość w zastosowaniu jako substytutu kości. Prowadzi do wygojenia wytworzonego ubytku kostnego i potencjalnej przebudowy kości. Dla oceny pełnej przebudowy kości wymaga dalszych okresów obserwacyjnych.



RYS. 3. Wykres kolumnowy wartości średnich parametru S (Slope).

FIG. 3. Column diagram of average values of function S (Slope) defining with how great force a bone should be loaded so that its deflection amounted to 1mm.



RYS. 2. Wykres kolumnowy energii zużytej do złamania kości E[J] w zależności od użytego implantu i czasu obserwacji.

FIG. 2. Column diagram of the used energy to brake a bone function E in Jouls [J] in dependence of the used implant and observation time.

with defect without an implant. Such result has not been obtained with any of the remained materials or the biomaterial of S1 grain and the bone implants after 12 weeks. There are a lot of different models in practice and it creates a problems to compare them. We observed very similar results in our studies like Nakamura, Wheeler, Yano [5, 6, 7, 8, 9].

Conclusions

The new generation of bioceramics Sz2 has an important value as substitute for bone. Bioceramics healed the defect and had potentials for bone rebuilding. For full rebuilding of the bone defects longer period of the time is necessary.

The results of strength test analysis showed that new generation bioceramics Sz2 especially with granule diameter between 500 μm to 800 μm can be used as bone substitute. Implanting the Sz2 material in bone defects no aggravate in the analyzed strength test parameters in comparison with bone grafts.

Acknowledgements

This investigations are financial supported by the Polish State Committee for Scientific Research project No: 1460/P05/2000/19 (4POC049 19)

Piśmiennictwo

References

- [1] Burstein A.H., Currey J.D., Frankel V.H., Reilly D.T.: The ultimate properties of bone tissue The effects of Yielding. J. Biomechanics. 1972; 5: 35-44.
- [2] Burstein A.H., Frankel D.T.: Technical Note: A standard test for laboratory animal bone. J.Biomechanics. 1971; 4: 155-158.
- [3] Currey J.D.: The mechanical properties of bone. Clin. Orthop 1970; 73: 210-231.
- [4] Piotrowski G., Hench L.L., Allen W.C., Miller G.J.: Mechanical studies of the bone bioglass interfacial bond. J. Biomed. Mater. Res. 1975; 9: 47-61.
- [5] Nakamura T., Yamamuro T., Higashi S., Kokubo T., Ito S.: A new glass ceramic for bone replacement: evaluation of its bonding to bone tissue. J. Biomed. Mater. Res. 1985; 19: 685-698.
- [6] Wheeler D.L., Stokes K.E., Park H.M., Hollinger J.O.: Evaluation of particulate Bioglass in rabbit radius osteotomy model. J.

Przeprowadzone badania wytrzymałościowe wskazują, że bioceramika Sz2 o wielkości ziarna 500-800µm może być stosowana jako substytut wiórów kostnych w operacjach naprawczych ubytków kostnych, a jej zastosowanie nie pogarsza parametrów mechanicznych gojącego się obszaru kości.

Podziękowania

Badania finansowane przez KBN. Decyzja Nr 1460/P05/2000/19 (4POC049 19)

BADANIA BIOZGODNOŚCI TKANKOWEJ MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, ZAMORSKA L.***, ŁĄCZKA M.***,
CHOLEWA KOWALSKA K.***, ŻOŁNIEREC M.**, MENASZEK E.**,
KOKTYSZ R.****

*KLINIKA ORTOPEDII I ORTOPEDII DZIECIĘCEJ UNIwersYTETU
MEDYCZNEGO W ŁODZI

**ZAKŁAD CYTOBIOLOGII I HISTOCHEMII COLLEGIUM MEDICUM
UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

***KATEDRA SZKŁA I EMALII AKADEMII GÓRNICZO HUTNICZEJ W
KRAKOWIE

****ZAKŁAD PATOMORFOLOGII I CYTOBIOLOGII KLINICZNEJ WYDZIAŁU
WOJSKOWO-LEKARSKIEGO UNIwersYTETU MEDYCZNEGO W
ŁODZI

Celem badań było określenie charakteru odpowiedzi komórkowej i stopnia biouzgodności tkankowej dla wszczepionego w mięśnie pośladkowe biomateriału Sz2

Materiał i metoda

Badania przeprowadzono w Zakładzie Cyto biologii i Histochemii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Do badań zastosowano materiał otrzymany metodą zol-żel, Sz2. Biomateriał wszczepiano w takiej samej ilości do mięśnia szkieletowego pośladkowego dorosłych (4-6 miesięcy) szczurów rasy kapturowej. Operacje implantowania biomateriałów przeprowadzono w pełnej narkozie, w warunkach sterylnych. Równocześnie w grupie kontrolnej dokonano identycznego zabiegu bez wprowadzania biomateriału. W grupie doświadczalnej utworzono serie 2, 7, 30, 90, 150 i 180-dniowe, każda składająca się z 12 osobników (6 samic i 6 samców). Ze względu na szybkie zakończenie procesu gojenia się rany w grupie kontrolnej utworzono tylko serie 7 i 30-dniowe składające się z 6 osobników każda (3 samce i 3 samice). Po upływie czasu danej serii zwierzęta uśmiercano dootrzewnowym zastrzykiem z Vetbutalu.

Po uśmierceniu zwierząt z serii 2-dniowej, z wyciętych z mięśnia wszczepów wykonano rozmazy metodą odbitkową. Następnie rozmazy barwiono metodą Pappenheima i

Biomed. Mater. Res. 1997; 35: 249-254.

[7] Wheeler D.L., Stokes R.G., Hoellrich R.G., Chamberland D.L., McLoghlin S.W.: Effect of bioactive glass particle size on osseous regeneration of cancellous defects. J. Biomed. Mater. Res. 1998; 41: 527-533.

[8] Wheeler D., Eschbach E.J., Hoellrich R.G., Montfort M.J., Chamberland D.L.: Assessment of resorbable bioactive material for grafting of critical - size cancellous defects. J Orthop Res 2000 Jan; 18 (1): 140-148.

[9] Yano H., Ohashi H., Kadoya Y., Kobayashi A., Yamano Y., Tanabe Y.: Histologic and mechanical evaluation of impacted morcellized cancellous allografts in rabbits: comparison with hydroxyapatite granules. J. Arthroplasty. 2000 Aug; 15(5): 635-43.

TISSUE BIOCOMPATIBILITY RESEARCH OF THE SZ2 MATERIAL OBTAINED WITH USE OF ZOL-GEL METHOD

NIEDZIELSKI K.*, SYNDER M.*, ZAMORSKA L.**, ŁĄCZKA M.***,
CHOLEWA KOWALSKA K.***, ŻOŁNIEREC M.**, MENASZEK E.**,
KOKTYSZ R.****

* ORTHOPAEDICS AND CHILDREN ORTHOPAEDICS CLINIC MEDICAL
FACULTY OF UNIVERSITY IN LODZ

** CYTOBIOLOGY AND HISTOCHEMISTRY DEPARTMENT COLLEGIUM
MEDICUM OF THE JAGIELLONIAN UNIVERSITY IN CRACOW

***CHAIR OF GLASS AND ENAMEL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY IN CRACOW

****PATHOLOGY AND CYTOPATHOLOGY DEPARTMENT MEDICAL
FACULTY OF MEDICAL UNIVERSITY IN LODZ

The aim of the study was to determine a character of cellular response and a degree of tissue biocompatibility of bio-material Sz2 implanted in the gluteal muscles.

Material and method

The investigation have been carried out in the Department of Cyto biology and Histochemistry of Collegium Medicum of the Jagiellonian University in Cracow.

The study used a material obtained with use of zol-gel method, Sz2. The biomaterial was implanted in equal portion to the gluteal muscle of adult (4-6 months old) rats of the hooded breed. Procedures of implantation were performed under general anaesthesia, in sterile conditions. Simultaneously the control group underwent the same procedure but without implantation of the bio-material. In experimental group the 2, 7, 30, 90, 150 and 180-days long series were created, each of 12 individuals (6 males and 6 females). Because of the fast ending of the wound healing process only 7 and 30-days long series were created in the control group, each consisting of 6 individuals (3 males and 3 females). After the time passage for the given series animals were sacrificed with Vetbutal injection.

After sacrificing animals from the 2-day long series, implants cut from their muscles were smeared with an imprint

liczono udział procentowy poszczególnych typów leukocytów wśród 200 kolejno napotkanych w obrazie mikroskopowym komórek.

Po uśmierceniu zwierząt ze wszystkich pozostałych serii, pobierano wycinki z miejsca wszczepionego materiału wraz z najbliższą jego okolicą. Wycinki zamrażano w ciekłym azocie i skrawano na mikrotomie kriostatowym w temp. -24°C na skrawki tkankowe o grubości od 6 do $8\text{ }\mu\text{m}$ skrawki te barwiono metodami histochemicznymi wykrywającymi aktywność dehydrogenazy glukozy-6-fosforanowej (G6PD), dehydrogenazy NADH (NADHD), oksydazy cytochromu C (OCC) i fosfatazy kwaśnej (FK) i barwieniu immunohistochemicznemu wykrywającemu fibronektynę. Ponadto w skrawkach barwionych metodą Pappenheima liczono komórki tuczne i eozynofile w przeliczeniu na 1 mm^2 powierzchni wszczepu i jego najbliższych okolic. Prowadzono również obserwacje obecności neutrofilów i makrofagów w okolicach wszczepu. Nasilenie aktywności enzymów oceniano metodą mikrodensytometryczną, a liczebności występowania komórek obronnych określano z pomocą mikrokomputerowego analizatora obrazu Multiscan 6.08. Metodę oceny morfometrycznej oparto o prace M. Therina i in. [1] oraz doświadczenia oparte o wcześniejsze własne badania biogodności tkankowe biomateriałów [2-5].

Wyniki

W rozmazach wykonanych z miejsc wszczepów w 2 dniu od operacji dominował wzrost leukocytów-neutrofilów świadczący o dominującym stanie zapalnym.

W serii 7-dniowej, w rozmazach we wszczepach materiału Sz2, widoczne są już tylko niewielkie skupiska neutrofilów obserwowano natomiast nasilony proces fagocytozy - widoczne są liczne makrofagi wypełnione sfagocytowanym materiałem.

W obrębie wszczepów stwierdzono także napływ komórek tucznych (mastocytów) i eozynofili.

Kinetykę pojawiania się komórek tucznych i eozynofili pozwalającą wnioskować o przebiegu procesów naprawczych w tkankach przedstawia RYS.1.

Ponadto w serii 7-dniowej stwierdzono w miejscach wszczepionego biomateriału wyraźne zagęszczenie występowania młodych komórek ziarniny już przylegających do fragmentów wszczepionego biomateriału. Notowano także pojawienie się fibronektyny wokół ziaren materiału Sz2 co przemawia za wysoką biogodnością tego biomateriału z plazmolemą komórek i macierzą międzykomórkową.

W serii 30-dniowej nie obserwowano wykładników ostrego stanu zapalnego. We wszczepach widoczne były makrofagi z ciemnymi ziarnistościami, świadczące o przebiegającym procesie usuwania drobnych odłamków biomateriału na drodze fagocytozy. Wzrastała liczba mastocytów, co wskazuje na wzmożenie procesów budowy tkanki ziarninowej, przebiegających w dużym stopniu pod wpływem czynników wydzielanych przez mastocyty. Równocześnie malała liczebność eozynofili w stosunku do serii 7-dniowej, w której obserwowano pierwszy napływ tych komórek.

Aktywność enzymów utleniających (G6PD, NADHD, OCC) we włóknach mięśniowych i komórkach tkanki łącznej już w 30 dniu po implantacji powracała do normy. W serii 90-dniowej widoczne były nadal skupiska makrofagów, ale już mniejsze niż w serii 30-dniowej, a liczba mastocytów i eozynofili była obniżona. W serii 150-dniowej obraz wszczepu i tkanek otaczających podobny był do serii 90-dniowej. W okolicach wszczepów biomateriału Sz2, widoczne były niewielkie skupiska makrofagów ze sfagocytowanym materiałem i nieznacznie wzrastała liczebność mastocytów.

method. The smears were subsequently dyed with the Pappenheim method and percentage of various kinds of leucocytes was counted for 200 subsequent cells found on the microscopic image.

After sacrificing animals of all the remaining series segments were collected from the site of the implant, including the implant's vicinity. Segments were frozen in liquid nitrogen and cut on cryostatic microtome at -24°C on tissue segments 6 to 8 mm thick. The segments were dyed with histochemical methods detecting activity of glucose-6-phosphoric dehydrogenase (G6PD), NADH dehydrogenase (NADHD), cytochrome C oxidase (OCC) and acid phosphatase (FK) and dyed immunohistochemically to detect fibronectine. Moreover in the sections dyed with the Pappenheim method mastocytes and eosinophilic leucocytes were counted as for surface of 1 mm^2 of the implant and its close vicinity. Also observations of neutrophils and macrophages presence in the implant area were carried. Intensification of enzymes activity was assessed with micro-densitometric method, and protective cells count was estimated with Multiscan 6.08 computer image analyser. Methodology of morphometric estimation was based on works of M. Therin et al. [1], also on own experience based oneself on the earliest tissue biocompatibility researches of the biomaterials [2-5].

Results

In smears made of implant sites on the second day after the surgery increase of leucocyte - neutrophils number was found which evidences existence of dominating inflammation state.

In the 7-days long series, in smears of implants of S2 material only small clusters of neutrophils were found but increased process of phagocytosis was observed - numerous macrophages filled with phagocytosed material were visible.

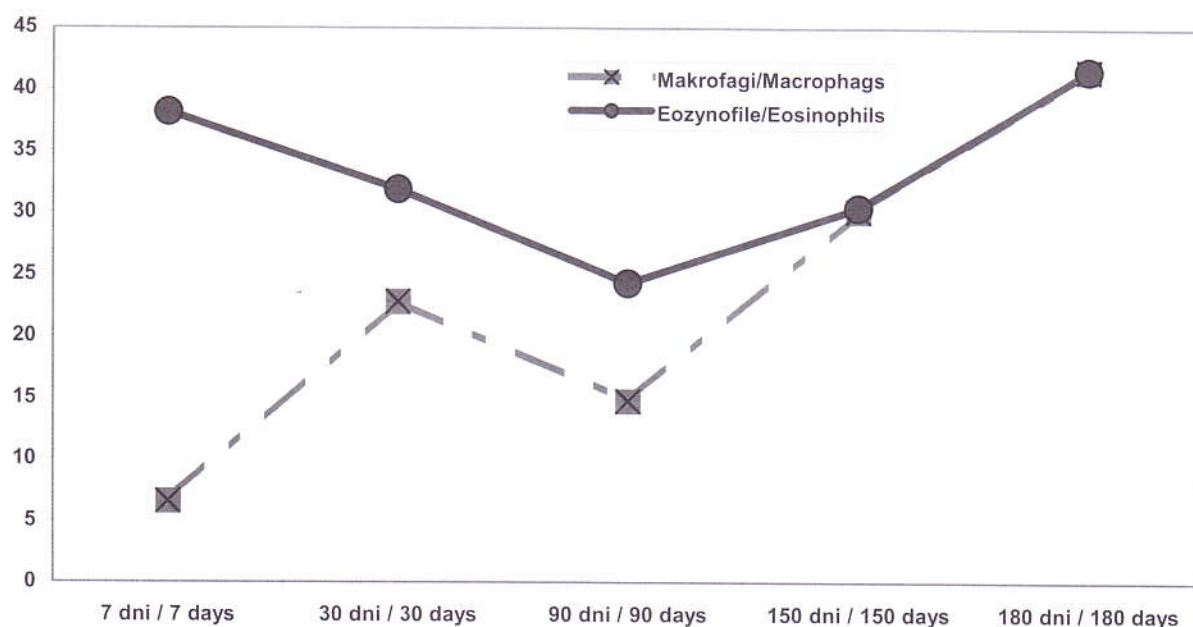
Also inflow of mastocytes and eosinophiles within the implants was found.

Kinetics of mastocytes and eosinophiles appearance enabling conclusions about repair processes in tissues is showed in the FIGURE 1.

Moreover, in the 7-days long series a significant concentration of young granulation cells already adhering to fragments of the implanted material was observed. Fibroectine appearance around granules of S2 material was noted, and this phenomenon suggests high biocompatibility of the material both with cell plasm and intracellular matrix.

In the 30-days long series no evidence of an acute infection was noted. Macrophages with dark granulation were visible within implants, which suggest lasting process of removal of small particles of the biomaterial through phagocytosis. Mastocytes number increased suggesting intensification of granulation tissue construction - a process that is largely activated by factors secreted by mastocytes. Simultaneously eosinophile number decreased comparing to the 7-days long series, where the first inflow of this cells was observed.

Activity of oxidative enzymes (G6PD, NADHD, OCC) in muscle fibres and connective tissue cells was back to normal in just 30 days after the implantation. Clusters of macrophages were still visible in the 90-days long series, but they were smaller than in the 30-days long series, and the number of mastocytes and eosinophiles was decreased. Image of the implant and of the surrounding tissues in the 150-days long series was similar to that of the 90-days long series. Small aggregates of macrophages with phagocited material and slight increase of mastocytes number were



RYS. 1. Przeciętna liczebność komórek tucznych (mastocytów i eozynofilów) w 1 mm² przekroju wszczepu biomateriału Sz2w kolejnych seriach.

FIG. 1. Mean value of mastocyte and eosinophile in 1 mm² diameter of biomaterial Sz2 in following series.

W serii 180-dniowej we wszczepach materiału Sz2 liczba mastocytów i eozynofilów wzrasta w porównaniu do poprzednich czasów obserwacji. W okolicach wszczepu tego materiału sporadycznie można było zauważyć niewielkie grupki makrofagów ze sfagocytowanymi ziarnami.

Podczas analizy mikroskopowej preparatów zawierających skrawki tkankowe poddane testom histochemicznym obserwowano obok oceny nasilenia aktywności badanych enzymów także postępy procesu regeneracji tkanek i gojenia rany. Wyniki badań aktywności enzymów w składowych komórkowych przedstawiono na histogramach (RYS. 2).

Proces regeneracji włókien mięśniowych szkieletowych uszkodzonych ale nie pozbawionych łączności z pęczkami nerwowymi, poprzez zachowane płytki neuromotoryczne, przebiegał szybciej w tych miejscach wszczepów, w których rozwijała się intensywnie ziarnina doprowadzająca tworzące się kapilary krwionośne. Ziarnina będąca prekursorem tkanki łącznej włóknistej miejsca urazu została utworzona z przekształconych fibrocytów, fibroblastów oraz komórek mezenchymatycznych (komórki Rougeta) pochodzących z zewnętrznej okrywy nabłonka kapilar krwionośnych. Pobudzenie fibroblastów i w/w komórek mezenchymatycznych do przekształcania się w ziarninę (tkanka naprawcza) następowało dzięki sygnałom chemicznym (czynniki wzrostowe) wydzielanym przez komórki obronne (mastocyty, eozynofile). Fibroblasty, komórki ziarniny, komórki wielojądrowe ziarniny oraz makrofagi cechowały się wysokim nasileniem aktywności fosfatazy kwaśnej (FK) będącej enzymem hydrolitycznym zawartym w lizosomach. FK uczestniczy w fagocytozie złożonego płynu i cząstek stałych a ponadto jest wydzielana na zewnątrz powodując wraz z innymi enzymami lizosomów rozkład obcych złożonych substancji w macierzy międzykomórkowej. Szybsze rozwijanie się ziarniny prowadziło do regeneracji włókien mięśniowych uszkodzonych ale nadal łączących z układem nerwowym.

Włókna mięśniowe wąskie i szerokie usytuowane blisko wszczepu biomateriału wykazywały często obniżenia ak-

tywności w obszarze Sz2 bio-materiału implantacji.

W 180-dniowej serii, w Sz2 materiał implantacji liczba mastocytów i eozynofilów wzrasta w porównaniu do krótszych czasów obserwacji. W obszarze implantacji sporadycznie można było zauważyć niewielkie grupki makrofagów ze sfagocytowanymi ziarnami.

Podczas analizy mikroskopowej preparatów zawierających skrawki tkankowe poddane testom histochemicznym obserwowano obok oceny nasilenia aktywności badanych enzymów także postępy procesu regeneracji tkanek i gojenia rany. Wyniki badań aktywności enzymów w składowych komórkowych przedstawiono na histogramach (RYS. 2).

Proces regeneracji włókien mięśniowych szkieletowych uszkodzonych ale nie pozbawionych łączności z pęczkami nerwowymi, poprzez zachowane płytki neuromotoryczne, przebiegał szybciej w tych miejscach wszczepów, w których rozwijała się intensywnie ziarnina doprowadzająca tworzące się kapilary krwionośne. Ziarnina będąca prekursorem tkanki łącznej włóknistej miejsca urazu została utworzona z przekształconych fibrocytów, fibroblastów oraz komórek mezenchymatycznych (komórki Rougeta) pochodzących z zewnętrznej okrywy nabłonka kapilar krwionośnych. Pobudzenie fibroblastów i w/w komórek mezenchymatycznych do przekształcania się w ziarninę (tkanka naprawcza) następowało dzięki sygnałom chemicznym (czynniki wzrostowe) wydzielanym przez komórki obronne (mastocyty, eozynofile). Fibroblasty, komórki ziarniny, komórki wielojądrowe ziarniny oraz makrofagi cechowały się wysokim nasileniem aktywności fosfatazy kwaśnej (FK) będącej enzymem hydrolitycznym zawartym w lizosomach. FK uczestniczy w fagocytozie złożonego płynu i cząstek stałych a ponadto jest wydzielana na zewnątrz powodując wraz z innymi enzymami lizosomów rozkład obcych złożonych substancji w macierzy międzykomórkowej. Szybsze rozwijanie się ziarniny prowadziło do regeneracji włókien mięśniowych uszkodzonych ale nadal łączących z układem nerwowym.

Włókna mięśniowe wąskie i szerokie usytuowane blisko wszczepu biomateriału wykazywały często obniżenia ak-

tywności enzymów utleniających G6PDH i NADDH oraz szczególnie wyraźne obniżenie aktywności OCC. Porównywano aktywność enzymów utleniających włókien mięśniowych w bliskiej okolicy wszczepu z aktywnością tych enzymów we włóknach rozmieszczonych w większej odległości od wszczepu. Włókna mięśniowe dalszej okolicy z reguły cechowała wyższa aktywność OCC, NADDH i G6PDH w porównaniu do włókien rozmieszczonych przy wszczepie. Regenerujące włókna mięśniowe, a więc bliskie miejsca wszczepu, pomimo mniejszych rozmiarów swoich przekrojów cechowały się aktywnością badanych enzymów utleniających podobną do obserwowanej w nieuszkodzonych włóknach mięśniowych. Testowane wszczepione biomateriały nie hamowały możliwości regeneracji tkanki mięśniowej szkieletowej.

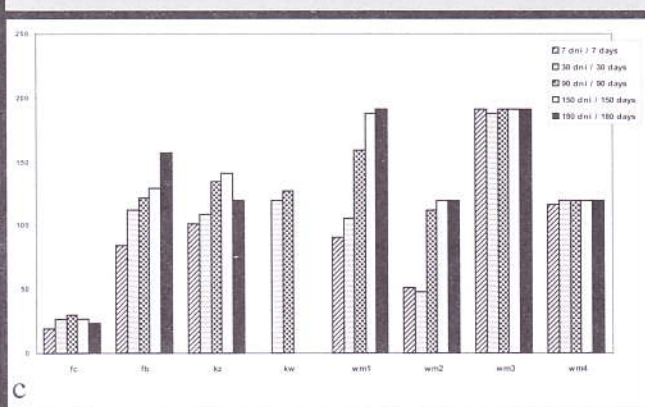
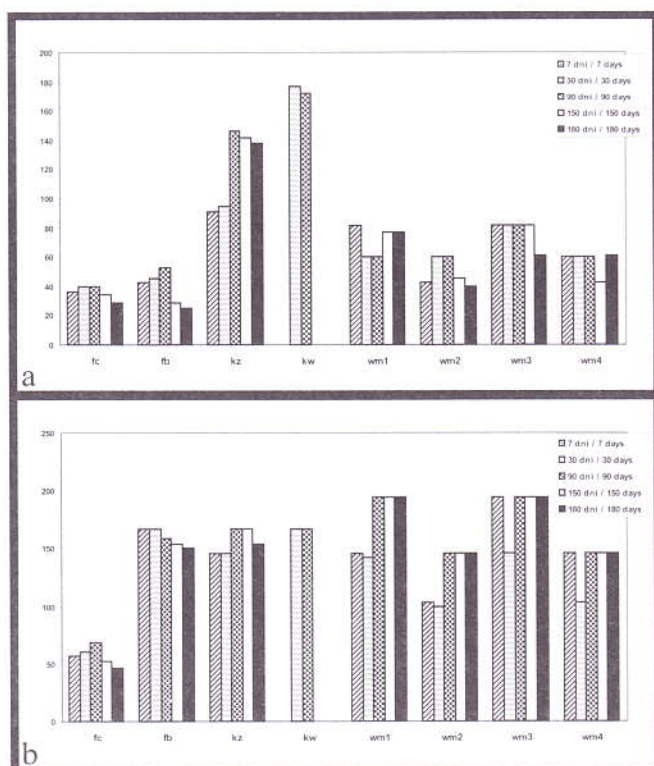
Stwierdzono charakterystyczne zachowanie komórek ziarniny wobec wszczepionych biomateriału. Materiał Sz2 rozpadał się najczęściej w drobne fragmenty, a te były otaczane składowymi macierzy międzykomórkowej. Skład chemiczny powierzchni materiału Sz2 powodował przyłączenie fibronektyny, a więc wstępną "akceptację" tego biomateriału co powodowało silne przyciąganie komórek ziarniny i komórek obronnych.

Reakcje komórek ziarniny na obecność biomateriałów były zależne także od wielkości fragmentów tych materiałów. Małe fragmenty biomateriałów były otaczane przez

enzymes G6PDH and NADDH activity and especially significant decrease of OCC activity. Activity of oxidative enzymes in muscle fibres close to the implant was compared with activity of the enzymes in fibres located further from the implant. Muscle fibres located further were often characterised with higher activity of OCC, NADDH and G6PDH comparing to the fibres located close to the implant. Regenerating muscle fibres, so fibres that were close to the implantation site, in spite of smaller dimensions of their cross-sections, were characterised with the activity of the studied enzymes similar to that of not injured muscle fibres. The tested implanted bio-materials did not suppress regenerating capacities of the skeletal muscle tissue.

A characteristic behaviour of granulation cells towards the implanted bio-material was found. The Sz2 material often disassembled into small fragments that were surrounded with compounds of intracellular matrix. Chemical composition of the surface of Sz2 material caused fibroectine attachment and this preliminary "acceptance" of the bio-material caused in turn strong attraction of granulation and protective cells.

Granulation cells reactions on the bio-material presence were also dependent on size of the material fragments. Small fragments were surrounded by single fibroblasts and granulation cells or by multi-nuclear cells formed from combined fibroblasts. Larger fragments of the bio-material were surrounded by multiple layers of those cells. In subsequent series formation of a fibrous connective tissue capsule composed of those layers around the bio-material implants was found, but fibroblasts directly adhering to the bio-material did not change and were still performing their phagocytal functions.



RYS. 2. Przeciętna aktywność enzymów (a-NADH, b-G6PDH i c-OCC) utleniających w miejscach wszczepu biomateriału Sz2. Nasilenie aktywności enzymów obliczono w jednostkach gęstości optycznej mierzone metodą densytometryczną.
FIG. 2. Mean value of oxydating enzymes (a-NADH, b-G6PDH and c-OCC) activity in the implant of Sz2 biomaterial area measured in optical density units.

LEGENDA: fc - fibrocyty; fb - fibroblasty; kz - komórki ziarniny; kw - komórki wielojądrowe; wm1 - włókna mięśniowe wąskie we wszczepie; wm2 - włókna mięśniowe szerokie we wszczepie; wm3 - włókna mięśniowe wąskie poza wszczepem; wm4 - włókna mięśniowe szerokie poza wszczepem

LEGENDA: fc - fibrocytes; fb - fibroblasts; kz - cells of granulomatous tissue; kw - multinucleated cells; wm1 - muscular fibers "wąskie" in the implant area; wm2 - muscular fibers "szerokie" in the implant area; wm3 - muscular fibers "wąskie" far from the implant area; wm4 - muscular fibers "szerokie" far from the implant area

Granulation cells showed growing G6PDH activity in implants sites in subsequent series which suggests intensified processes of protein production. Similar G6PDH activity intensification was also characteristic for multi-nuclear cells around the Sz2 implant.

OCC activity in granulation cells of the S2 implant sites was on a lower level comparing to the activity of G6PDH and NADDH. The implanted S2 material induced probably intensification of glycolysis in granulation cells. Comparison between the intensification of those three enzymes activities allows to conclude that activity of enzymes connected

pojedyncze fibroblasty i komórki ziarniny, względnie przez komórki wielojądrowe utworzone z połączenia się fibroblastów. Większe fragmenty biomateriałów były otoczone wieloma warstwami tych komórek. W kolejnych seriach obserwowano wokół miejsc wszczepów biomateriałów powstawanie torebki łącznotkankowej włóknistej złożonej z tych warstw, jednakże bezpośrednio przylegające do biomateriału fibroblasty nie zmieniały się pełniąc nadal funkcje fagocytarne.

Komórki ziarniny wykazywały wzrastającą w kolejnych seriach aktywność G6PDH w miejscach wszczepów Sz2 wskazującą na wzmożone procesy produkcji białek podobnym podwyższeniem aktywności G6PDH cechowały się także komórki wielojądrowe wokół wszczepu Sz2.

Aktywność OCC w komórkach ziarniny miejsc wszczepów Sz2 utrzymywała się na niższym poziomie w porównaniu z aktywnością G6PDH i NADPH. Wszczepiony materiał Sz2 wywołał zapewne w komórkach ziarniny wzrost tempa glikolizy. Z przeprowadzonych porównań między nasileniami aktywności tych trzech enzymów można wnioskować o wzroście aktywności enzymów związanych z NADPDH w tym z cyklem pentozofosforanowym co potwierdza obserwowana aktywność G6PDH.

Wnioski

1. Szybka i intensywna odpowiedź na materiał Sz2 (dużo neutrofilów w serii 2-dniowej, a niska w 7-dniowej) wskazuje na szybką odpowiedź układu odpornościowego.
2. Materiał Sz2 łatwo ulegał rozpadowi na drobne fragmenty, które z kolei ulegały fagocytozie a obszary, w których został zresorbowany powyższy materiał uległ całkowitej lub zaawansowanej naprawie.
3. We wszczepach materiału są, aż do 90 dnia trwania eksperymentu widoczne są duże skupiska makrofagów ze sfagocytowanym materiałem. Proces oczyszczania miejsca wszczepu poprzez fagocytozę trwa długo. Wokół materiału Sz2 po częściowym wygaszeniu napływu mastocytów i eozynofiliów już w 90 dniu, następuje nawrót zwiększonej liczebności tych komórek w serii 180-dniowej związany ze wzmożonym tworzeniem tkanki łącznej włóknistej zawierającej naczynia krwionośne.
4. Obecność biomateriału nie wywołała wyraźnego obniżenia aktywności enzymów utleniających tj. G6PD, NADHD i OCC we włóknach mięśniowych szkieletowych i w tkance łącznej właściwej i włóknistej.

Stwierdzono wysoki stopień regeneracji włókien mięśniowych szkieletowych i tkanki łącznej właściwej i włóknistej. Wyniki badań testowanego biomateriału Sz2 wykazały wysoką biologiczną zgodność tkankową.

Podziękowania

Badania finansowane przez KBN. Decyzja Nr 1460/P05/2000/19 (4POC049 19).

with NADPDH, including enzymes connected with pentosephosphate cycle, grows and this finding is supported by the observed G6PDH activity.

Conclusions

1. Fast and intense response on the S2 material (large number of neutrophils in the 2-days long series, and low in the 7-days long series) suggests fast reaction of the immune system.
2. S2 material easily disassembled into small fragments which in turn were easily phagocited, and areas where the material underwent resorption were completely or at least largely repaired.
3. Up to the 90th day of the experiment large clusters of macrophages with phagocited material are visible in the implants. The process of implantation site cleaning through phagocytosis takes a long time. Around the S2 material, after partly decrease of mastocytes and eosinophiles inflow on the 90th day, there is a reappearance of elevated numbers of those cells in the 180-days long series. The reappearance is connected with intensified creation of fibrous connective tissue containing blood vessels.
4. Presence of the bio-material did not cause a significant decrease of oxidative enzymes activity, e.g. G6PD, NADHD and OCC in skeletal muscle fibres and in fibrous and proper connective tissue.

High degree of re-generation of muscle fibres and of fibrous and proper connective tissue was found. Results of the S2 bio-material research show high tissue bio-compatibility.

Acknowledgements

This investigations are financial supported by the Polish State Comitee for Scientific Reesearch project No: 1460/P05/2000/19 (4POC049 19).

Piśmiennictwo

References

- [1] Therin M., Christel P., Meunier A.: Analysis of the general features of the soft tissue response to same metals and ceramics using quantitative histomorphometry. J. Biomed. Mater. Res. 28(1994) 1267-1276.
- [2] Zamorska L., Błażewicz M., Żolnierek M., Menaszek E., Nowak B.: Histochemical analysis of tissue response in intramuscular implants of carbon fibres. Third Conference "Biomaterials", Ryty (Poland), 6-7 X 1993.
- [3] Zamorska L., Błażewicz M., Żolnierek M., Menaszek E., Nowak B.: Odpowiedź tkankowa na włókniste wszczepy węglowe. Mat. Kraj. Konf. "Nowe Materiały i Technologie Dla Medycyny", Częstochowa-Kokotek, 19-21 VI, 1995, str 199-207.
- [4] Zamorska L., Błażewicz M., Żolnierek M., Menaszek E., Nowak B.: The regeneration process in rat skeletal muscle with implanted carbon biomaterials. Mat. IV Symp. "Molekularne i fizjologiczne aspekty regulacji ustrojowej", Kraków, 6-7 VI 1995, str.370-371.
- [5] Zamorska L., Błażewicz M., Papież M., Żolnierek M., Nowak B.: The regeneration and tissue response to implants of carbon biomaterials in rat skeletal muscle. Proc. of 7th Internat. Symp. "Molecular and Physiological Aspects of Regulatory Processes of the Organism", 1998, 347-349.

ROLA OBRÓBK POWIERZCHNIOWEJ W KSZTAŁTOWANIU WŁASNOŚCI UŻYTKO- WYCH IMPLANTÓW ZE STOPÓW TYTANU

MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA*, TADEUSZ WIERZCHOŃ**,
JANINA ADAMUS*, PIOTR LACKI*

*POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Streszczenie

*W pracy podano wyniki badań tarciovo-żużycio-
wych próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V, poddanych
różnym rodzajom obróbki powierzchniowej. Stwier-
dzono, że najkorzystniejszą obróbką jest azototyta-
nowanie metodą jarzeniową.*

Słowa kluczowe: biomateriały, stopy tytanu,
obróbka powierzchniowa, odporność na żużycie

Wprowadzenie

Wzrost zapotrzebowania na wszelkiego rodzaju implan-
ty, a zwłaszcza na endoprotezy wiąże się z koniecznością
podnoszenia ich trwałości, co wynika z faktu, iż zabiegom
alloplastyki często są poddawani ludzie młodzi.

Występująca w świecie tendencja zastępowania implan-
tów wytwarzanych ze stopów CoCrMo implantami ze sto-
pów tytanu daje perspektywę poprawy ich jakości.

Stopy tytanu typu Ti6Al4V oraz stopy nowej generacji
typu TiNbZr posiadają bardzo dobre własności mechanicz-
ne, mały ciężar właściwy oraz dobrą odporność na korozję.
Wadą tych stopów jest ich mała odporność na żużycie oraz
duża podatność na zacieranie. Zatem rozszerzenie zakre-
su zastosowania tych stopów na elementy trące endopro-
tez czy też inne implanty, podlegające zużyciu, jest możli-
we poprzez odpowiednio przeprowadzoną obróbkę po-
wierzchniową.

Na RYS.1 zestawiono wartości modułów sprężystości
oraz gęstości najczęściej stosowanych materiałów na im-
planty.

Jak wynika z RYSUNKU 1 w ostatnich latach nastąpił
znaczący postęp w opracowywaniu nowych biomateriałów,
cechujących się zarówno niskim modułem sprężystości, jak
też małym ciężarem właściwym. Obniżenie ciężaru endo-
protezy ma istotne znaczenie wówczas, gdy pacjent ma im-
plantowane zarówno endoprotezy stawu biodrowego, jak i
kolanowego.

Własności tribologiczne biomateriałów rzutują na trwa-
łość implantu oraz determinują procesy zachodzące na styku
"kość - implant". Dominującą rolę w procesach utraty sta-
bilności implantów, zwłaszcza endoprotez, odgrywają pro-
dukty zużycia. Dlatego poznanie mechanizmów zużycia
implantów poddanych obróbce powierzchniowej i oddziały-
wanie produktów zużycia na strefę okołowszczepową ma
istotne znaczenie w prognozowaniu odległych wyników le-
czenia.

A ROLE OF SURFACE TREATMENT IN CREATION OF PROPERTIES OF IMPLANTS MADE OF TITANIUM ALLOYS

...!7...

MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA*, TADEUSZ WIERZCHOŃ**,
JANINA ADAMUS*, PIOTR LACKI*

*CZĘSTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Abstract

*In the paper the results of friction and wear tests
carried out with samples made of Ti6Al4V titanium
alloy after different kinds of treatment were given. It
was stated that nitrogen titanizing by arcing method
is the most advantageous treatment.*

Keywords: biomaterials, titanium alloys, surface
treatment, wear resistance

Introduction

A growing demand for the different kinds of implants,
especially endoprostheses, involves the necessity of in-
crease in their durability. It results from the fact that many
young people undergo arthroplasty operations.

A tendency to replace implants made of CoCrMo alloy
with implants made of titanium alloys gives a vista of quality
improvement. Titanium alloys such as Ti6Al4V and new
generation TiNbZr alloy have very good mechanical proper-
ties, low specific gravity and high corrosion resistance. Low
wear resistance and high susceptibility to galling are their
disadvantages. Therefore widening the range of their using
for endoprostheses or other implants, which undergo wear
process, is possible thanks to the proper surface treatment.

In FIGURE 1 the values of elasticity modulus and den-
sity of materials, which are used most often for implants,
were put together.

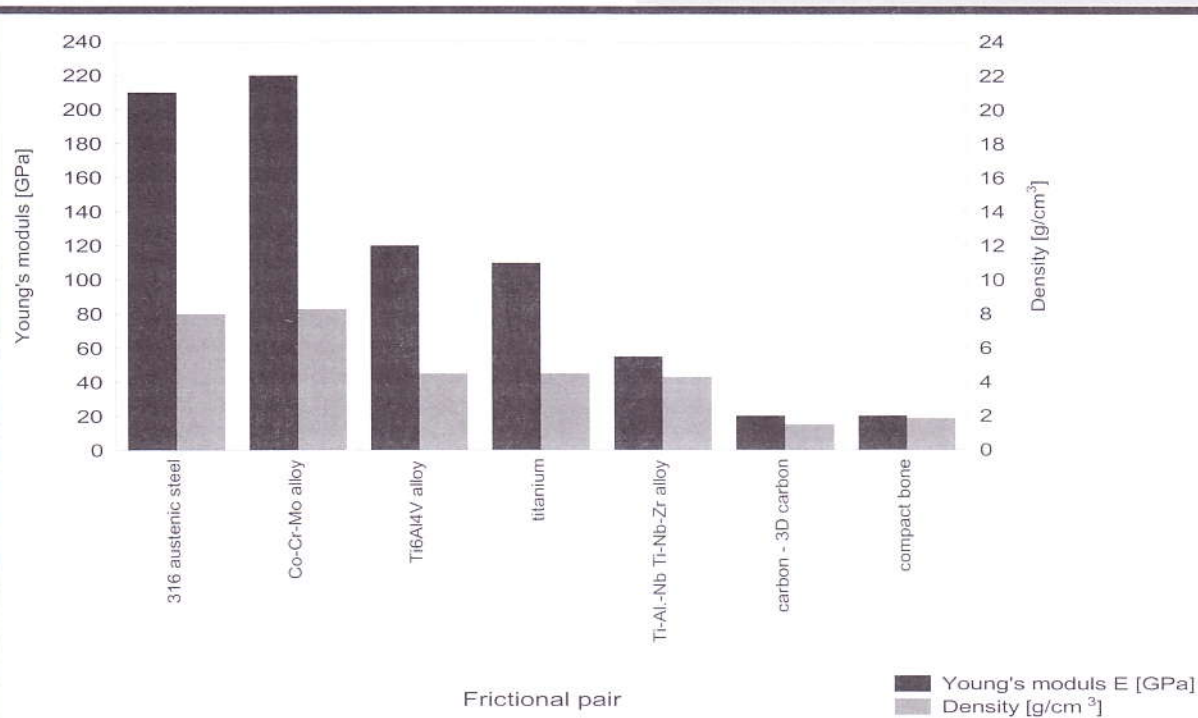
According to FIGURE 1 there is a significant advance in
handling of new biomaterials, which are characterized by
both low elasticity modulus and low specific gravity. A de-
crease in endoprosthesis weight is especially important
when both hip and knee joint are implanted into a human
body.

Tribological properties affect implant durability and deter-
mine processes occurring in the "bone - implant" contact.
Wear products play crucial role in losing the stability of im-
plants, especially endoprostheses. Therefore acquiring the
knowledge of wear mechanism of implants and the influence
of debris on the area around the implant is very important as
regards the prediction of further treatment results.

Tests

Aim of tests

The main aims of tests, which were carried out within the
confine of the work, are as follows:



Rys. 1. Wartości modułów sprężystości i gęstości najczęściej stosowanych biomateriałów.
Fig. 1. The values of elasticity modulus and density of the most often used biomaterials.

Badania własne

Cel badań

Głównym celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy jest:

- wyznaczenie charakterystyk tribologicznych stopu tytanu Ti6Al4V poddanego różnym rodzajom obróbki powierzchniowej,
- wyznaczenie charakterystyk tribologicznych par kinematycznych stosowanych w endoprotezach typu "głowa - panewka".

Materiały użyte do badań

Do badań użyto stop tytanu typu Ti6Al4V, który poddano następującym rodzajom obróbki powierzchniowej:

- utlenianiu anodowemu w roztworze kwasu H_2SO_4 ,
- azototytanowaniu metodą PVD,
- azototytanowaniu jarzeniowemu przy różnych parametrach, celem wytworzenia warstw kompozytowych typu:
 - $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ - proces 608,
 - $TiN(Ti,Ni)_3P + Ti_3P + (TiNi)$ - proces 612, 613

Dla celów porównawczych część badań przeprowadzono na próbkach ze stopu tytanu bez obróbki powierzchniowej.

Obróbkę powierzchniową próbek przeprowadzono w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej wg technologii opracowanej przez prof. T. Wierzchoń.

Jako przeciwpróbki stosowano polietylen Chirulen 1020 oraz kość zwierzęcą (wołową).

Stanowiska do badań. Parametry badań

Badania trybologiczne prowadzono na trzech typach stanowisk:

- Testerze T05 przy ruchu obrotowym i następujących parametrach:

nacisk jednostkowy: $p = 8 \text{ N/mm}^2$,
prędkość obrotowa: 54,6 obr/min,
rodzaj smarowania: płyn Ringera

- determining the tribological characteristics of Ti6Al4V titanium alloy after the different kinds of surface treatment,
- determining the tribological characteristics of kinematical pairs used for the endoprostheses of "head - acetabular cup" type.

Materials used for tests

In the tests Ti6Al4V titanium alloy after the following surface treatments:

- anodising in H_2SO_4 acid solution,
 - nitrogen titanizing by PVD method,
 - nitrogen titanizing by arcing method with different parameters in order to obtain some composite layers such as:
 - $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ - 608 process,
 - $TiN(Ti,Ni)_3P + Ti_3P + (TiNi)$ - 612, 613 process,
- was used.

The part of tests was carried out with titanium alloy without any surface treatment for comparative purposes.

The surface treatment was carried out at the Institute of Materials Science and Engineering of the Warsaw University of Technology according to the technology worked out by prof. T. Wierzchoń.

Chirulen 1020 polyethylene and animal (beef) bones were used as the counter-samples.

Test stands. Parameters of tests

The tribological tests were carried out on three types of stands:

- T05 tester with rotary motion and the following parameters:

unit pressure: $p = 8 \text{ N/mm}^2$,
rotational speed: 54,6 rot/min,
kind of lubrication: Ringer fluid

- a simulator of hip joint with the following parameters:

static loading force $P = 1200 \text{ N}$
dynamic loading force $P = 2300 \text{ N}$
relative velocity of sliding motion $v = 0,138 \text{ m/min}$

- a stand realising to-and-fro motion with the following parameters:

- Symulatorze stawu biodrowego przy następujących parametrach:

siła obciążająca statyczna $P = 1200 \text{ N}$
 siła obciążająca dynamiczna $P = 2300 \text{ N}$
 prędkość względna ruchu ślizgowego $v = 0,138 \text{ m/min}$

- Stanowisku realizującym ruch posuwisto-zwrotny przy następujących parametrach:

nacisk jednostkowy $p = 2,8 \text{ N/mm}^2$
 prędkość względna ruchu ślizgowego $v = 0,8 \text{ m/s}$
 Rodzaj smarowania: płyn Ringera

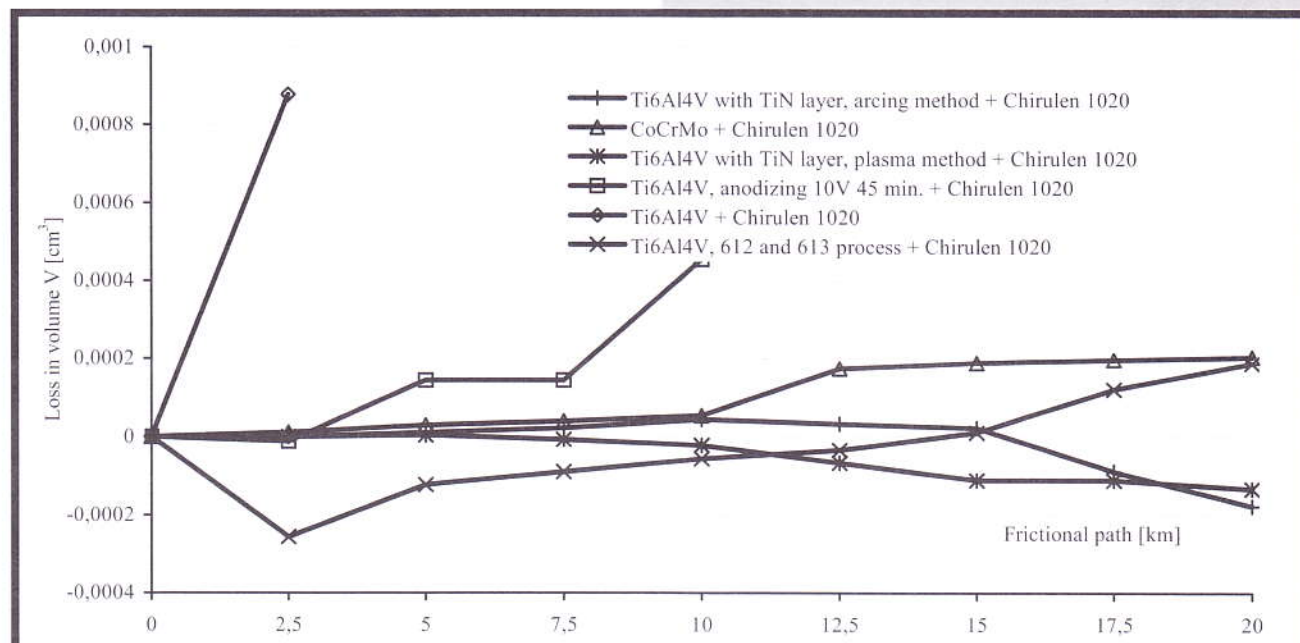
unit pressure
 relative velocity of sliding motion
 kind of lubrication:

$p = 2,8 \text{ N/mm}^2$
 $v = 0,8 \text{ m/s}$
 Ringer fluid

19

Test results

FIGURE 2 shows the results of wear tests carried out on the T05 tester. According to the tests the highest wear occurs when Ti6Al4V titanium alloy without any surface treatment was used. After a short frictional path the samples underwent seizing and frictional coefficient grew violently.



RYS. 2. Krzywe zużycia próbek $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ po różnej obróbce powierzchniowej, współpracujących z Chirulenem 1020.

FIG. 2. Wear curves for Ti6Al4V samples after different surface treatments collaborating with Chirulen 1020.

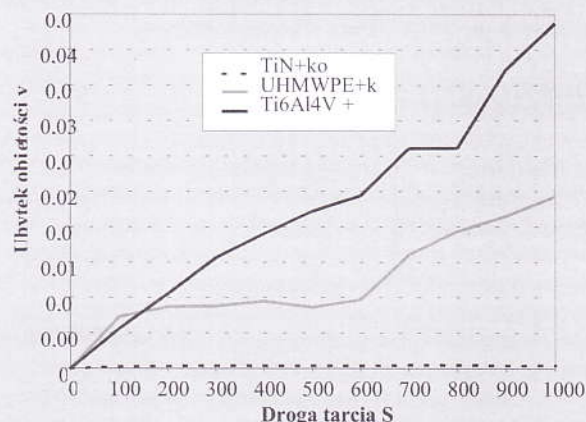
Wyniki badań

Wyniki badań zużyciowych na testerze T05 w postaci krzywych zużycia ilustruje RYSUNEK 2. Jak wynika z przeprowadzonych badań największe zużycie wykazuje stop tytanu Ti6Al4V nie poddany obróbce powierzchniowej. Po krótkiej drodze tarcia próbki ulegają zatarciu i współczynnik tarcia gwałtownie rośnie. Również małą odporność na zużycie wykazuje powłoka utleniona anodowo, która po krótkiej drodze tarcia ulega zużyciu. Zastosowanie obróbki powierzchniowej polegającej na wytworzeniu warstwy azotku tytanu czy też warstwy kompleksowej o złożonej budowie powoduje znaczne obniżenie zużycia.

Na RYSUNKU 3 przedstawiono przykładowo krzywe zużycia próbek badanych przy ruchu posuwisto-zwrotnym. W badaniach uwzględniono następujące pary trące: Ti6Al4V - kość, Ti6Al4V azototytanowany metodą jarzeniową - kość oraz Chirulen 1020 - kość.

Jak to wynika z przeprowadzonych badań również i w tym przypadku obróbka powierzchniowa znacznie poprawia odporność na zużycie stopu tytanu Ti6Al4V .

Badania prowadzone na symulatorze stawu biodrowego miały na celu wykazanie czy poprzez obróbkę powierzchniową można obniżyć współczynnik tarcia w parze trącej: Ti6Al4V Chirulen 1020. Wyniki badań współczynnika tarcia w funkcji ilości cykli ilustruje RYS. 4.



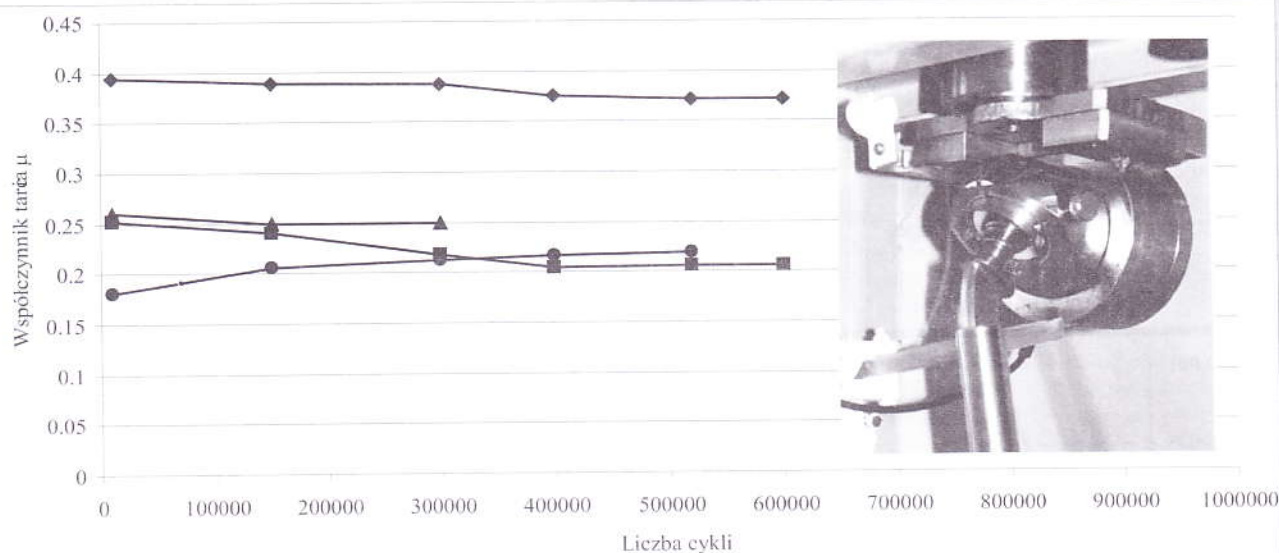
RYS. 3. Krzywe zużycia próbek współpracujących z kością.

FIG. 3. Wear curves for samples collaborating with animal (beef) bone.

A layer obtained by anodising also showed the low wear resistance and was worn-out after the short frictional path.

The significant decrease in wear was observed for the samples after surface treatment consisting in creation of titanium nitride or other complex layers.

In FIGURE 3, for example, wear curves for the samples tested on the stand realising to-and-fro motion were shown. Tests took the following frictional pairs:



- ◆ Głowa Ti6Al4V pokryta azotkiem tytanu nałożonym jarzeniowo, nie polerowana - panewka UHMWPE
- Głowa Ti6Al4V pokryta plazmowo azotkiem tytanu - panewka CHIRULEN 1020
- ▲ Głowa CoCrMo - panewka CHIRULEN 1020
- Głowa Ti6Al4V poddana procesowi 612 i 613 - panewka UHMWPE

RYS. 4. Wyniki badań współczynnika tarcia w układzie "głowa - panewka" na symulatorze stawu biodrowego.
FIG. 4. Test results of frictional coefficient in the system: "head - acetabular cup" obtained from the hip.

Wnioski

1. Stop tytanu Ti6Al4V może być stosowany na elementy trące endoprotez, jak też na inne elementy podlegające zużyciu, pod warunkiem zastosowania odpowiedniej obróbki powierzchniowej.
2. Znaczną poprawę własności tribologicznych stopu tytanu Ti6Al4V można uzyskać poprzez azototytanowanie zarówno metodą PVD jak też metodą jarzeniową.

Podziękowania

Praca finansowana przez KBN - projekt zamawiany PBZ/KBN-082/T08/2002, zadanie badawcze PBZ-KBN-082/T08/16.

Piśmiennictwo

References

- [1] Praca zbiorowa p. red. Kruczyńskiego J.: Dekada Kości i Stawów 2000 - 2010, Kraków 2000.
- [2] Gierzyńska-Dolna M.: Biotribologia. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, 2002
- [3] Gierzyńska-Dolna M.: Tribological problems in natural and artificial human joints. Inżynieria Biomateriałów. 1997, Nr 1, s.8-10
- [4] Marciniak J.: Biomateriały, Wyd. Politechniki Śląskiej, 2002.

- Ti6Al4V - bone,
- Ti6Al4V after nitrogen titanizing by arcing method - bone
- Chirulen 1020 - bone.

According to the tests, in that case the surface treatment also improved wear resistance of Ti6Al4V titanium alloy.

The tests carried out on the hip simulator aimed at showing if the surface treatment allows decreasing frictional coefficient for the frictional pair: Ti6Al4V - Chirulen 1020. The test results of frictional coefficient as the function of cycle amount are shown in FIGURE 4.

Conclusions

1. Ti6Al4V titanium alloy can be used for frictional elements of endoprostheses or other elements, which undergo wear process providing that the suitable surface treatment is applied
2. A significant improvement in tribological properties of Ti6Al4V alloy can be obtained by nitrogen titanizing using PVD method as well as the arcing method.

Acknowledgements

The work is supported by KBN - No PBZ/KBN-082/T08/2002 (PBZ-KBN-082/T08/16).

SYNTEZA POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO) – POLIMERU STOSOWANEGO W INŻYNIERII BIO-MEDYCZNEJ

JOLANTA POLACZEK, JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI

SAMODZIELNA KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW
SZTUCZNYCH
POLITECHNIKA KRAKOWSKA

Wstęp

Poli(kwas asparaginowy) (PKA) jest poli(aminokwasem) o specyficznych, zmieniających się właściwościach. W zależności od metody otrzymywania, rodzaju substratów oraz sposobu prowadzenia polimerizacji powstaje polimer o różnicowanych właściwościach, znajdujący szereg dobranych do tych właściwości zastosowań. Nazwa poli(kwas asparaginowy) odnosi się do całej grupy polimerów różniących się strukturą lub ciężarem cząsteczkowym.

PKA jest polimerem nietoksycznym, higroskopijnym, biodegradowalnym, o wysokiej odporności termicznej, rozpuszczalnym w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, może być rozpuszczalny w wodzie. Jego degradacja prowadzi do powstawania aminokwasów, a więc związków przyjaznych dla człowieka. Poli(kwas asparaginowy) należy do grupy kwaśnych poliamidów, dlatego też jego właściwości chemiczne wynikają z obecności grup karboksylowych oraz amidowych.

Poli(kwas asparaginowy) może występować w dwóch formach. W czasie syntezy PKA otrzymuje się bezwodną formę cykliczną tzw. polisukcynimid (PSI), z której w wyniku reakcji hydrolizy można otrzymać formę liniową poli(kwasu asparaginowego). W tradycyjnych syntezach otrzymuje się poli(kwas asparaginowy) zawierający zarówno struktury α – jak i β –. Możliwe jest też otrzymanie polimerów zawierających tylko jeden rodzaj struktury. Powyższe odmiany charakteryzują się różnymi właściwościami. Odmiana α nie jest rozpuszczalna w wodzie, w przeciwieństwie do odmian α , β i β które rozpuszczają się w wodzie. W zależności od temperatury synteza PKA przebiega z różną konwersją. Powstają polikwasy o różnej barwie: różowej, żółtej, brązowej, czyli o różnym stopniu przereagowania. Konwersja PKA o barwie różowej wynosi ok. 70% [1].

Budowa i warunki syntezy umożliwiają szerokie prowadzenie modyfikacji tego polimeru w kierunku otrzymania np. rozpuszczalnych w wodzie poliesterów lub też kopolimerów z kwasem mlekowym czy innymi aminokwasami.

Jednym z najważniejszych zastosowań związków poliasparaginowych jest wykorzystanie ich jako materiałów biomedycznych, w bardzo szerokim zakresie. Tak więc, polimery te mogą służyć jako czasowe substytuty sztucznej skóry w leczeniu oparzeń, czasowe osłony zapobiegające przyleganiu tkanek, do wytwarzania syntetycznych tkanek, implantów ortopedycznych, membran selektywnych oraz w różnych urządzeniach medycznych. Jednym z przykładów jest zastosowanie poli(kwasu asparaginowego) jako domeny transmembranowej, wrzylowej na pH w syntetycznej membranie polimerowej [2].

Inną z kolei rolę PKA stosowanego jako dodatek w implantach ortopedycznych. Jego celem jest zapewnienie

SYNTHESIS OF POLY-(ASPARTIC ACID) – POLYMER USED IN BIOMEDICAL ENGINEERING

JOLANTA POLACZEK, JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI

DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS
TECHNICAL UNIVERSITY CRACOW

Introduction

Poly(aspartic acid) (PKA) is a poly(amino acid) which properties strongly depend on synthesis method, kind of starting materials and the course of polymerisation's process.

PKA shows such specific properties as atoxicity, hygroscopicity, biodegradability, high thermal stability, solubility in some organic solvents and in water. Its degradation gives environmentally-friendly amino acid.

PKA belong to acidic polyamides therefore its properties are associated with a presence of carboxylic and amide group – FIG. 1.

There are two different structures of poly(aspartic acid). A cyclic structure so-called polysuccinimide (PSI) is obtained after the synthesis and then it is converted into a linear poly(aspartic acid) by a hydrolysis reaction. In conventional synthesis poly(aspartic acid) including both α and β structures is produced. It is possible to obtain a polymer including only one kind of a structure. Described forms characterise different properties. Alfa and alfa-beta structures are insoluble in water in contrast to the beta structure which is soluble in water. The synthesis of PKA proceeds with different conversion depending on reaction temperature. The obtained products are coloured: pink, yellow, brown, depending on the conversion degree. For instance the pink PKA has 70% conversion degree [1].

The structure and synthesis conditions make possible a wide modification of this polymer towards production of e.g. water soluble polyesters or copolymers with lactic acid and other aminoacids.

One of the most important applications of polyaspartates is their use as biomedical materials. They are suitable as temporary artificial skin substrates in burn therapy and as temporary barriers for the prevention of tissue adhesion as well as for production of synthetic tissue, orthopaedic implants, selective membranes and other medical devices. One example is the use poly(aspartic acid) as a pH - sensitive transmembrane domain in a synthetic polymer membrane [2]. In orthopaedic implants PKA plays a different role. The aim is a suitable inertness assurance of implant materials in the human body. Polyaspartates prevent formation during friction of toxic by-product, which could generate inflammation. The structural implants with the addition of PKA show better durability properties and a surface modification shows better tribologic properties.

Some superabsorbant materials have been produced from poly(aspartic acid) because after cross-linking this polymer is a biodegradable hydrogel that swells in water. The hygroscopic properties lead to production of different sani-



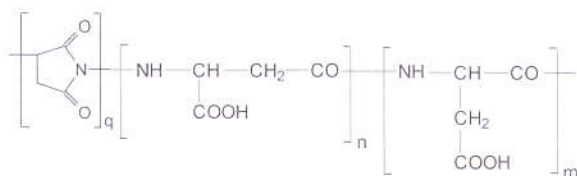
dobrego poziomu inertejności materiału wszczepionego w środowisku fizjologicznym, przeciwdziałanie pojawianiu się w wyniku tarcia produktów zużycia nieobojętnych biologicznie, mogących powodować powstawanie stanów zapalnych w organizmie człowieka. Równocześnie dodatek poli(asparaginianów) poprawia właściwości wytrzymałościowe w przypadku implantów konstrukcyjnych oraz trybologiczne dla modyfikatorów powierzchni.

Bardzo ważną dziedziną wykorzystującą związki poliasparaginowe jest produkcja materiałów superabsorbujących, ze względu na to, że polimery te, po usieciowaniu mają właściwości biodegradowalnego hydrożelu o wysokiej możliwości pęcznienia w wodzie. Właściwości absorbujące pozwalają na otrzymywanie różnorodnych środków sanitarnych o bardzo dobrych właściwościach chłonnych [3].

Obecnie wiele badań medycznych nad poliasparaginianami dotyczy również wykorzystania ich w zastosowaniach farmaceutycznych. Poliasparaginiany mogą być stosowane zarówno w systemach podawania leku jak też jako nośniki leku lub środki inhibujące szkodliwy wpływ np. antybiotyku na zdrowy organ. [4].

Znane są metody otrzymywania poli(kwasu asparaginowego): polikondensacja z odpowiednich pochodnych alfa-aminokwasów, termiczna polimeryzacja kwasu asparaginowego oraz polimeryzacja kwasu aminomaleinowego (z bezwodnika maleinowego i amoniaku). W ostatnich latach pojawiły się również inne metody otrzymywania PKA, o ściśle ukierunkowanych właściwościach. Jedną z nich jest tzw. metoda biologiczna, polegająca na otrzymywaniu poli(kwasu asparaginowego) zsyntezowanego przy użyciu różnych cyjanobakterii takich jak: *Anabea cylindrica*, *Spirulina platensis*. Metoda polega na przeprowadzeniu procesu fermentacji bakterii w wyniku której otrzymuje się poli(kwas arginyloasparaginowy), który następnie podaje się reakcji hydrolizy.

Inną, bardzo interesującą metodą, umożliwiającą szybkie zsyntezowanie PKA, jest metoda opracowana w Samodzielnej Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej, polegająca na zastosowaniu promieniowania mikrofalowego. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego, jako źródła energii potrzebnej do prowadzenia tych reakcji umożliwia skrócenie czasu reakcji do kilkunastu minut, zwiększa jej wydajność oraz prowadzi do otrzymania polimerów o większej jednorodności. Jednocześnie ten sposób prowadzenia polimeryzacji, przez szybką zmianę wszystkich parametrów reakcji pozwala na otrzymywanie bardzo różnorodnych produktów [5]. Szerokie możliwości tej metody pozwalają również na rozwinięcie wielu sposobów modyfikacji poli(kwasu asparaginowego) w kierunku otrzymania nowych, interesujących biopolimerów.



RYS. 1. Struktura poli(kwasu asparaginowego).
FIG. 1. Structure of poly(aspartic acid).

Badania

Przeprowadzono syntezy poli(kwasu asparaginowego) z kwasu asparaginowego, w reaktorze mikrofalowym firmy "Plazmotronika" o mocy do 300 W, z mieszadłem magne-

tary materials [3].

Currently, much of medical research on polyaspartates concerns the use of this polymers in pharmaceutical applications. PKA can be used in drug delivery systems as well as inhibiting agent of toxic effect of drugs, e.g. antibiotic for a living organ [4].

PKA can be synthesized according to various synthetic pathways: polycondensation of the appropriate derivatives of alfa- amino acids, thermal polymerisation of aspartic acid and polymerisation of maleic acid ammonium salt (obtained from maleic anhydride and ammonia). In the recent years another synthesis methods of PKA with specific properties have appeared. One of those is so - called biological method consisting in the production of PKA using cyanobacteria such as: *Anabea cylindrical* or *Spirulina platensis*. In this method bacteria fermentation yields poly(arginylosapartic acid) and then poly(aspartic acid) after a hydrolysis process.

At The Department of Chemistry and Technology of Polymers at the Cracow University of Technology we have developed an efficient and fast synthesis method of poly(aspartic acid) under microwave irradiation. Application of microwave irradiation results in shortening of the reaction time, increasing of yield and gives a more homogenous polymer [5]. This kind of polymerisation makes it possible to obtain different products, through a fast change of reaction parameters. In this way modification of poly(aspartic acid) towards novel biopolymers is thorough out possible.

Experimental and results

The synthesis of poly(aspartic acid) from aspartic acid was carried out using a multimode microwave reactor 'Plazmatronika' (Poland) (maximal microwave power 300W), equipped with a magnetic mixer; water was removed from reaction. Propylene carbonate was used as a solvent. The polymerisation process was carried out mainly without a catalyst and in some synthesis phosphorus acid was used as a catalyst 3% in relation to monomer). The polycondensation was carried out to remove water from the reaction. Depending on the amount of the removed water PKA has different colours, (different conversion degree) - TABLE 1.

After polymerisation, lasting for 21 minutes, PKA was obtained with a 70% conversion. Longer reactions time did not result in higher conversion of PKA due to the fact that polycondensation reaches its equilibrium state.

Application of a catalyst results in shortening of the polymerisation time of PKA (pink colour) to 9 minutes. The polymers showed different conversion, up ca. 95% (brown colour). It should be painted out that reaction time under microwave irradiation was only from 9 to 24 minutes while in conventional method several hours.

The obtained polymers were characterised by infrared spectroscopy (IR) using a BIO-RAD WIN-IR FS 165 spectrophotometer. The analyses confirmed that mainly cyclic structure was obtained. In IR spectrum intensive absorption double band at 1715 and 1780 cm^{-1} was observed, indicating the presence of 5 - membered imide. This was confirmed by ^1H NMR analysis. The methylene protons of the imide structure were observed as a peak at 2,8 ppm. Thermal stability of poly(aspartic acid) was determined on a Netzsch TG-209 thermogravimetric analyser. The ~ 4,5 mg sample was analysed at the heating rate at 10 K/min from 30°C to 600°C under nitrogen atmosphere. It was found that the intensive degradation of PKA begins at the temperature of ca. 380°C.

tycznym oraz z odprowadzeniem wody z układu, stosując jako rozpuszczalnik węglan propylenu. Polimeryzację prowadzono bez użycia katalizatora oraz w niektórych syntezach zastosowano jako katalizator kwas fosforowy, w ilości 3.0% (w stosunku do monomeru). Reakcje prowadzono do momentu odprowadzenia maksymalnej ilości wody z układu. W zależności od ilości odprowadzonej wody, otrzymywano PKA o różnej barwie, świadczącej o różnym stopniu przereagowania.

W wyniku przeprowadzonej polimeryzacji otrzymano po 21 min PKA o stopniu konwersji ok. 70 %. Dalsze wydłużenie czasu syntezy, nie prowadziło do otrzymania PKA o wyższych stopniach przereagowania, ze względu na ustalenie się stanu równowagi reakcji polikondensacji.

Zastosowanie katalizatora spowodowało skrócenie czasu polimeryzacji PKA (o barwie różowej) do 9-u minut. Równocześnie otrzymano polimery o różnej konwersji, aż do ok. 95% (polimer o barwie brązowej). Należy jednak pamiętać, że w porównaniu do konwencjonalnej metody otrzymywania PKA trwającej od kilku do kilkunastu godzin, czas syntezy polikwasu w reaktorze mikrofalowym wynosi tylko od 9 min do 24 min.

Otrzymane polimery scharakteryzowano przy pomocy spektroskopii w podczerwieni (IR), na aparacie firmy "Bio-rad" typ TS 165. Wyniki analiz potwierdzają, że otrzymano polikwas z przewagą formy cyklicznej, ponieważ przy 1715 cm^{-1} i 1780 cm^{-1} pojawił się intensywny dublet pochodzący od cyklicznego, pięciocząonowego pierścienia imidowego. Potwierdziła to również analiza $^1\text{H NMR}$, przy zakresie 2,8 ppm pojawiło się intensywne pasmo pochodzące od sygnałów protonów grup $-\text{CH}_2-$ jednostek sukcyinimidowych. Odporność termiczną poli(kwasów asparaginowych) scharakteryzowano przy użyciu analizatora termogravimetrycznego Netzsch TG-209. Próbkę o masie ~4,5 mg analizowano przy szybkości ogrzewania 10 K/min w atmosferze argonu, w zakresie temperatur 30°C - 600°C . Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że intensywny rozkład PKA rozpoczyna się dopiero w temperaturze ok. 380°C .

Podsumowanie

W wyniku polimeryzacji termicznej kwasu asparaginowego przeprowadzonej w warunkach promieniowania mikrofalowego, w węglanie propylenu, otrzymano poli(kwasu asparaginowego) z przewagą formy cyklicznej, odporne do temperatury ok. 380°C , o różnej barwie, czyli różnym stopniu konwersji. W porównaniu do metody konwencjonalnej, skrócono czas polimeryzacji z kilku godzin do ok. pół godziny. Zastosowanie jako katalizatora kwasu fosforowego spowodowało dalsze skrócenie czasu reakcji do kilku minut.

Podziękowania

Praca jest finansowana przez Komitet Badań Naukowych (KBN), grant 082/T08/06.

Próbka Samples	Czas Time [min]	Temperatura Temperature [$^\circ\text{C}$]	Moc Power [W]	Barwa Colour
1	3	150	150	Biała white
2	12	180	165	Biała white
3	3	190	180	jasnoróżowa light pink
4	3	200	225	Różowa pink

TABELA 1. Wpływ warunków syntezy PKA w reaktorze mikrofalowym, bez udziału katalizatora, na barwę poli(kwasu asparaginowego).

TABLE 1. Influence of synthesis condition of PKA without a catalyst in microwave reactor, on the colour of poly(aspartic acid).

Próbka Samples	Czas Time [min]	Temperatura Temperature [$^\circ\text{C}$]	Moc Power [W]	Barwa Colour
1	9	180	165	Różowa Pink
2	3	190	180	Pomarańczowa Orange
3	3	200	195	Czerwona Red
4	9	200	225	Brązowa Brown

TABELA 2. Wpływ warunków syntezy PKA w reaktorze mikrofalowym, z udziałem katalizatora, na barwę poli(kwasu asparaginowego).

TABLE 2. Influence of synthesis condition of PKA with a catalyst in microwave reactor, on the colour of poly(aspartic acid).

Conclusions

Thermal polymerisation of aspartic acid under microwave irradiation in propylene carbonate as a solvent leads mainly to cyclic structure of poly(aspartic acid). Depending on the synthesis conditions different conversion degree can be reached. The polymer indicate thermal stability up to temperature of 380°C . In comparison to the conventional method the microwave heating results in shortening of the reaction time from several hours to couple of minutes. Application of phosphorus acid as a catalyst gives additional shortening of the reaction time. Further research on this new method of synthesis of PKA is currently underway.

Acknowledgements

This work was supported by Polish Committee, grant 082/T08/06.

SYSTEM STABILIZACJI PRZESZCZEPU KOSTNEGO ALLOGENICZNEGO W PROTEZOPLASTYCE REKONSTRUKCYJNEJ I REWIZYJNEJ PANEWEK ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

B. WÓJCIK*, J. JASIŃSKI**, B. STODOLNIK***,
L. JEZIOŃSKI**, M. LUBAS**, T.S. GAŹDZIK

*ODDZIAŁ CHIRURGII URAZOWO-ORTOPEDYCZNEJ SZPITALA MIEJSKIEGO NR 1 W SOSNOWCU

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI CZĘSTOCHOWSKIEJ

***INSTYTUT TECHNOLOGII MASZYN I AP POLITECHNIKI CZĘSTOCHOWSKIEJ

W ostatnich latach wzrasta liczba zabiegów pierwotnej i wtórnej alloplastyki w obrębie stawu biodrowego przy użyciu endoprotez w przebiegu zmian zwyrodnieniowo-wtórnych [1, 2].

Odsetek występowania aseptycznego obluzowania jest duży i w przypadku niektórych konstrukcji protez cementowych wynosi po dziesięciu latach do 50%. Narastanie zjawiska obluzowania, migracja panewek i ubytek tkanki kostnej w obszarze wszczepu powodują znaczną dysfunkcję kończyny. Powstałe ubytki kostne utrudniają lub wręcz uniemożliwiają złożenie nowej endoprotezy co powoduje, że zabieg może skończyć się jej usunięciem. Pozbawiona stawu kończyna jest niestabilna, ulega skróceniu do 7 cm i znacznej rotacji.

W tych przypadkach koniecznym staje się leczenie operacyjne z zastosowaniem mrożonych i masywnych przeszczepów kostnych oraz metalowych stabilizatorów w postaci koszyków odciążających i mostujących ubytki kostne, chroniące wszczep przed nadmiernymi przeciążeniami występującymi w tych obszarach [3]. Umożliwia to właściwe i stabilne osadzenie wszczepu, przywraca właściwą długość kończyny i odtwarza łożysko panewki z współpracującą głową protezy. Jest to warunek wgojenia się przeszczepu kostnego, przywrócenie zbilansowania stawu i funkcji kończyny.

Dla uzupełnienia ubytków kostnych zaprojektowano i wykonano prototypy wybranych stabilizatorów do panewek endoprotez stawu biodrowego.

Materiałem modelowym były blachy; ze stali austenitycznej 00H17N14M2Pr oraz tytanu WT0. Spośród wielu stabilizatorów produkowanych i stosowanych obecnie przez firmy zachodnio-europejskie i amerykańskie najistotniejszą grupę stanowią koszyki odciążające i mostujące ubytki kostne dla odtworzenia dna panewki.

W pracy podjęto opracowanie nowych konstrukcji i technologii oraz modernizację już istniejących importowanych stabilizatorów, w oparciu o wiedzę i doświadczenie w produkcji implantów krajowych [4].

Przedmiotem rozwiązań były koszyki odciążające i mo-

STABILIZATION SYSTEM OF THE BONE ALLOGENIC GRAFT IN THE RECONSTRUCTIVE AND REVISION PROTESOPLASTY OF THE HIP JOINT ENDOPROSTHESES ACETABULUMS

B. WÓJCIK*, J. JASIŃSKI**, B. STODOLNIK***,
L. JEZIOŃSKI**, M. LUBAS**, T.S. GAŹDZIK

* DEPARTMENT OF TRAUMA-ORTHOPEDIC SURGERY, HOSPITAL 1, SOSNOWIEC

** INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF CZĘSTOCHOWA

***INSTITUTE OF PRODUCTION ENGINEERING AND AUTOMATION, TECHNICAL UNIVERSITY OF CZĘSTOCHOWA

In recent years the amount of primary and secondary hip joint alloplasty operations with use of endoprostheses increases [1, 2].

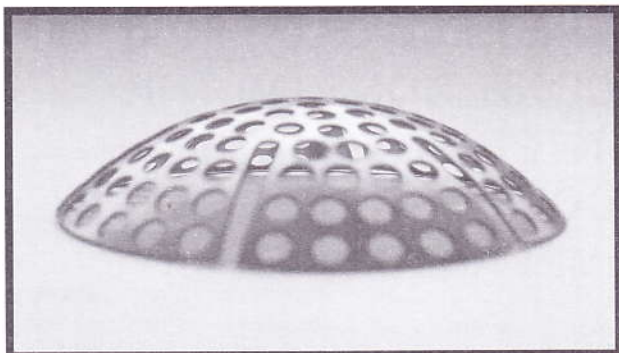
Interest on the aseptic loosening is high and in a case of some constructions of the cemented prostheses amounts to 50% after ten years. Accruing of the phenomenon of loosening, acetabulum migration and the bone loss in the region of implant cause significant dysfunction of the limb. Bone defects make it difficult or even impossible to install a new endoprosthesis and that can result in its removal. Limb deprived of joint is unstable, up to 7 cm shorter and rotated. It is necessary to treat the limb with use of frozen and massive bone implants and metal stabilizers in the form of elements unloading and bridging bone defects, protecting the implant against excessive overloading occurring in these regions [3]. It enables a proper and stable seating of the implant, restores a proper limb length and recovers placenta of the acetabulum and co-working prosthesis head. It is a necessary condition of a bone graft taking, restoring functions of a joint and a limb.

Prototypes of chosen stabilizers for hip joint endoprostheses acetabulums have been constructed and made in order to complete bone defects. The prototypes have been made of austenitic 00H17N14M2Pr steel sheet and titanium WT0 sheet. The most important group of stabilizers produced and used nowadays in the Western Europe and the USA are the baskets unloading and bridging the bone defects for restoring the base of the acetabulum.

In the present paper an effort has been made to work out new technologies and constructions of the stabilizers as well as to modernize the existing, imported ones, on the strength of knowledge and experience taken from production of domestic implants [4].

The baskets unloading and bridging the acetabulum defects were a subject under consideration. Some of the designed stabilizers constructions have been presented in FIGURE 1 and 2.

In a modernized construction of the unloading basket (two type dimensions - radius of spherical cap $R = 48$ mm



RYS. 1. Koszyk odciążający do systemu osteosyntezy przeszczepu panewki.

FIG. 1. An unloading basket for the system of osteosynthesis of the acetabulum transplantation.

stujące ubytki panewki. Zaprojektowane konstrukcje wybranych stabilizatorów przedstawiono na RYS. 1 i 2.

W zmodernizowanym rozwiązaniu konstrukcji koszyka odciążającego z dwoma typowymi promieniami czasy kulistej $R = 48$ mm i 60 mm, z blachy austenitycznej i tytanowej o grubości 0,5-0,6 mm wprowadzono otwory o średnicy $\phi = 4$ mm gęsto rozmieszczone dla uzyskania możliwie największej powierzchni kontaktu tkanki kostnej

z przeszczepem allogennym. Takie rozwiązanie ułatwia proces osteointegracji tkanki kostnej z implantem.

W przypadku koszyka mostującego (RYS. 2) zastosowano nową konstrukcję wieloramienną

z otworami o średnicy $\phi = 4$ mm dla lepszej stabilizacji wszczepu panewki. Proponowane rozwiązanie zawiera 6-typu wymiarów od $\phi = 52$ mm do $\phi = 62$ mm, ze stopniowaniem co 2 mm dla osadzenia panewek polietylenowych od $\phi = 46$ mm do $\phi = 56$ mm. Prototypy koszyka mostującego wykonano z blachy tytanowej o grubości 2 mm.

Oprócz rozwiązań konstrukcyjnych i opracowywanej technologii prowadzone są również badania strefowej budowy warstwy wierzchniej po poszczególnych operacjach procesu wytwarzania. Dla elementów z blachy tytanowej są prowadzone badania nad zastosowaniem powłok tlenkowych i hydroksyapatytu ceramicznego dla poprawy biogodności wszczepianych implantów.

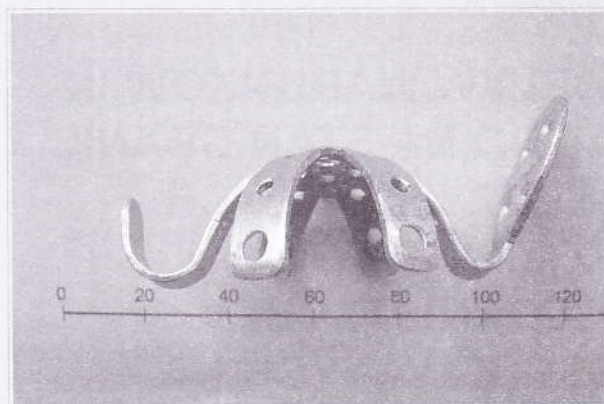
Zaproponowane nowe rozwiązania wraz z zastosowaniem allograftów kostnych jako produkty antyimportowe o znacznie niższej cenie mogą być wykorzystywane w wielu działających krajowych ośrodkach ortopedycznych.

Podziękowania

Praca finansowana przez Komitet badań Naukowych grant nr 23 /PBZ-KBN-082/T08/2002.

Piśmiennictwo

- [1] Gaździk T.: Zastosowanie przeszczepów kostnych w rekonstrukcji ubytków ścian panewki miednicy w czasie endoprotezoplastyki stawu biodrowego. Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol. 1997, 62, 123-129.
- [2] Gaździk T., Wójcik B., Niedźwiedzki Ł., Dec J.: Wymiana aseptycznie obłożonych panewek cementowych stawu biodrowego, Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol., 2002-67(2).



RYS. 2. Koszyk mostujący ubytki panewki endoprotezy.

FIG. 2. A basket bridging the endoprosthesis acetabulum defects.

and 60 mm) made of austenitic and titanium sheets of 0.5-0.6 mm gauge, holes $\phi = 4$ mm in diameter were densely distributed in order to obtain relatively the biggest contact surface between bone tissue and allogenic graft. Such a solution facilitates the osteointegration process between a bone tissue and an implant.

In a case of bridging basket (FIG.2) a new multi-armed construction with holes $\phi = 4$ mm in diameter for better stabilization of the acetabulum implant was proposed. The presented solution consists of six type dimensions from $\phi = 52$ mm to $\phi = 62$ mm with a 2 mm step for seating the polyethylene acetabulums ranging from $\phi = 46$ mm to $\phi = 56$ mm in diameter. The prototypes of the bridging basket were made of 2 mm titanium sheet.

Apart from construction solutions and working out new technologies, the tests of zonal structure of the surface layers after individual operations of the production process have been performed. Titanium elements are being subjected to the tests on the application of oxide film and ceramic hydroxy apatite film in order to improve the biocompatibility of the implants.

New solutions proposed in the present paper together with the application of bone allografts can be used in many domestic orthopedic centers as the anti-import products of significantly lower price.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the State Committee for Scientific Research for the financial support. Grant no. 23/PBZ-KBN-082/T08/2002.

References

- [3] Slooff T. J.J.H., Schreurs B. W.: Cementowa protezoplastyka rewizyjna stawów biodrowych z użyciem ubijanych, allogennych gąbczastych przeszczepów kości. Protezoplastyka rewizyjna stawów biodrowych, s 14, Wyd. BiFOLIUM, Lublin 2000.
- [4] Stodolnik B.: Endoproteza całkowita stawu biodrowego typu ORTMED. Kwartalnik ortopedyczny, nr 2, 2001.

WPŁYW WARUNKÓW IN VITRO NA STAN GRANIC MIĘDZYFAZOWYCH KOMPOZYTÓW WŁÓKNISTYCH STOSOWANYCH NA IMPLANTY

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ warunków sztucznego środowiska biologicznego na trwałość implantów kompozytowych, o podstawie z polisulfonu wzmocnionego włóknami węglowymi długimi, ułożonymi w jednym kierunku. Trwałość materiałów określono poprzez badania pełzania na sucho i w warunkach in vitro. Pod wpływem tych ostatnich zaobserwowano 40% spadek trwałości w stosunku do kompozytu poddanego obciążeniom na sucho. Przyczyną była zmiana stanu granic międzyfazowych włókno - osnowa. Zachodzące efekty wyjaśniono przy pomocy badań wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe (ILSS) oraz analizy obrazów SEM.

Wstęp

Materiały kompozytowe o osnowach polimerowych są szeroko stosowane w medycynie. Wytwarzane z nich implanty posiadają właściwości mechaniczne zbliżone do naturalnych tkanek, wykazują korzystne zachowanie biologiczne, ponadto mogą przyjmować urozmaicone formy [1, 2, 3]. Ponieważ implanty kompozytowe w organizmie żywym są poddane działaniu zarówno środowiska biologicznego, jak i podwyższonych naprężeń, długoczasowe obciążenia mogą poważnie redukować ich właściwości mechaniczne. Dodatkowo, natura samych polimerów sprawia, że wytrzymałość takich materiałów spada wraz z upływem czasu [4, 5, 6]. Znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych, a zwłaszcza w warunkach in vitro zaobserwowano w przypadku kompozytów włóknistych. Niekorzystne zmiany spowodowane obecnością płynów ustrojowych były związane z ich penetracją do wnętrza materiału i osłabieniem więzi na granicy faz włókno - osnowa [7]. Podobne efekty opisano w innych pracach [8, 9], w których zaobserwowano spadek właściwości kompozytów włóknistych, szczególnie wyraźny w warunkach in vitro. Zjawisko to zachodziło przede wszystkim w przypadku kompozytów charakteryzujących się słabą adhezją włókien do osnowy.

W pracy przedstawiono wyniki statycznych badań zmęczenia (pełzanie) w obecności sztucznego środowiska

THE EFFECTS OF IN VITRO CONDITIONS ON THE INTERFACES IN FIBRE COMPOSITES USED AS IMPLANTS

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING AND CERAMICS
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
CRACOW, POLAND

Abstract

This work presents the results of investigation of the effects of simulated biological environment on the durability of composite implants made of polisulfone matrix and unidirectionally oriented continuous fibres. Durability was investigated by examining dry and "in vitro" creep properties. The latter conditions lead to 40% decrease of durability as compared to dry loading conditions. The reason was found to be the alteration within the fibre/matrix interphase. The observed effects were explained with use of interlaminar shear strength tests (ILSS) as well as by performing the SEM analysis of the areas of interest.

Introduction

Polymer matrix composites are widely applied in medicine. Implants made of these materials have mechanical properties similar to natural tissues, show good biological compatibility, and also can be formed into various shapes [1, 2, 3].

Seen the fact that such composite implants are subject to both biological environments and increased stresses within the real body, extended loads may seriously deteriorate their mechanical properties. In addition, it is the nature of these matrix polymers that their strength decreases with time [4, 5, 6]. Significant deterioration of composites' mechanical properties was observed in the case of fibre composites, in particular for in vitro conditions.

The adverse alterations caused by the presence of body fluids were found to occur due to their penetration into the material, and weakening the fibre-matrix interphase bonds [7]. Similar effects were described in other works [8, 9], where deterioration of properties of fibre composites has been observed, in particular in the case of in vitro conditions. These phenomena occurred mostly in composites showing weak adhesion of fibres to the matrices.

This work presents the results of statistical treatment of creep tests of polisulfone matrix composites reinforced with continuous carbon fibres in the presence of simulated biological environment. The assessment of mechanical variations within the interfaces was performed using the examination of interlayer shear resistance by the method of short beam, combined with the detailed SEM examination.

ska biologicznego, dla kompozytów o osnowie z polisulfonu wzmocnionych ciągłymi włóknami węglowymi. Dla mechanicznej oceny zmiany stanu granic międzyfazowych tych kompozytów przeprowadzono badania umownej wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe metodą krótkiej belki i obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na próbkach o kształcie wioselek, wykonanych z kompozytu 1D (ułożenie jednokierunkowe) o osnowie z czystego polisulfonu (PSU) - produkcji Aldrich Chemical Company, Inc. USA, $C_{27}H_{26}O_6S$ $M = 26.000$, $T_g = 190^\circ C$, $d = 1.24$ [g/cm³]; wzmocnionego 40% włókien węglowych długich (PSU/CF 1D) - średniomodulowe włókna węglowe FT 300B, Torayca, $d = 1.76$ [g/cm³], $\sigma_r = 3530$ [MPa], $E = 230$ [GPa]. Kompozyty wykonano metodą ciekłej impregnacji i obróbki mechanicznej.

Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera produkcji Baxter Terpol Sp. z o.o. o następującym składzie: chlorek sodu - 8.60 [g/dm³]; chlorek potasu 0.30 [g/dm³]; chlorek wapnia - 0.48 [g/dm³].

Pomiary właściwości mechanicznych przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435. Pełzanie obserwowano przez okres 48 godzin wg normy PN-83/C-89041. Badania umownej wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe metodą krótkiej belki przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 14130. Zmiany zachodzące na granicy faz obserwowano przy pomocy mikroskopu skaningowego Jeol JSM-5400.

Omówienie wyników

Dla określenia trwałości implantów, przeprowadzono badania pełzania w czasie 48 godzin na sucho i w warunkach in vitro. W wyniku działania na materiały zróżnicowanych naprężeń mechanicznych, otrzymano tzw.: rodziny krzywych pełzania. Analiza ich pozwoliła przewidzieć zachowanie kompozytów w warunkach zbliżonych do naturalnych (podanie długotrwałemu działaniu naprężeń mechanicznych i agresywnego środowiska płynów ustrojowych). Na RYS. 1. pokazano rodziny krzywych pełzania dla badanych materiałów. Próbkę poddane pełzaniu w warunkach in vitro szybciej ulegają zniszczeniu. Oprócz tego warunki sztucznego

Materials and methods

The experiments described in this study were performed on "paddle-shaped" samples, made of 1D (unidirectional) composite, with the matrix prepared of pure polysulfone (PSU - Aldrich Chemical Company, USA), $C_{27}H_{26}O_6S$ $M = 26.000$, $T_g = 190^\circ C$, $d = 1.24$ [g/cm³], reinforced with 40% continuous carbon fibres (PSU/CF 1D) - medium modulus carbon fibres FT300B, Torayca, $d = 1.76$ [g/cm³], $\sigma_r = 3530$ [MPa], $E = 230$ [GPa].

Composites were manufactured by liquid impregnation and subsequent machining.

The Ringer Fluid (made by Baxter Terpol Ltd) was used to simulate the biological environment. Its composition was the following: sodium chloride - 8.60 [g/dm³]; potassium chloride 0.30 [g/dm³]; calcium chloride - 0.48 [g/dm³].

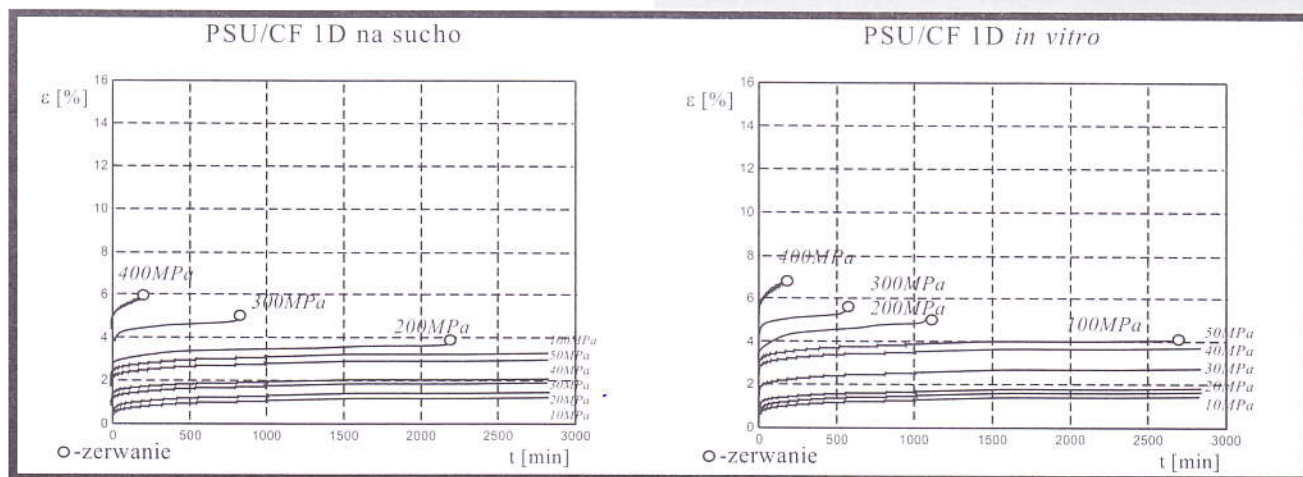
Mechanical properties of finished composites were examined with use of universal ZWICK 1435 machine. Creep properties were monitored for 48 hours, according to Polish Standard PN-83/C-89041. The examination of interlayer shear strength was performed applying the "short beam" technique, according to Polish Standard PN-EN ISO 14130. The interphase alterations were observed with use of scanning electron microscope Jeol JSM-5400.

Results and discussion

The implants' durability examination was performed by comparison of the results of 48 hours creep tests in dry and in vitro environments. The so called creep curves were obtained as the result of loading samples with various mechanical stresses. Their analyses allowed to predict the behaviour of the examined composites under the conditions close to natural (i.e. extended action of mechanical stresses aided by aggressive environment of body fluids). FIG.1 shows the creep curves for the examined bio-composites.

It can be noted that all samples subject to creep under in vitro conditions generally fail earlier. In addition, the simulated biological environment causes larger initial strains in the examined materials.

The relationship between the loads applied and the corresponding times to failure (durability plots) can be expressed by the equation: $\sigma = C_0 \cdot C \times \ln t$ where: C_0 , C - empirically established constants [10].



RYS. 1. Krzywe pełzania dla kompozytu PSU/CF 1D przy różnym poziomie naprężeń na sucho i w warunkach in vitro.

FIG. 1. Creep curves for PSU/CF 1D composite at various stress levels under dry and in vitro conditions.

środowiska biologicznego powodują wzrost wartości odkształceń początkowych.

Zależność między zastosowanymi obciążeniami, a odpowiadającymi im czasami zniszczenia (wykresy trwałości)

$$\sigma = 740.2298 - 35.4404 \cdot \ln t$$

można przedstawić równaniem: $\sigma = C_0 - C \cdot \ln t$ (C_0 , C - stałe

$$\sigma = 679.9205 - 37.1778 \cdot \ln t$$

wyznaczone empirycznie) [10]. Dla badanych próbek (PSU/CF 1D) otrzymano następujące zależności:

- na sucho - $r^2 = 0.9442$

- w warunkach in vitro - $r^2 = 0.9684$

Material Material	σ_{max} [MPa] (czas gojenia - 3 tygodnie) (healing time - 3 weeks)	σ_{max} [MPa] (czas gojenia - 4 miesiące) (healing time - 4 months)
PSU+CF 1D na sucho dry cond.	229.5	167.1
PSU+CF 1D in vitro	144.2	78.7

TABELA 1. Wielkości dopuszczalnych obciążeń badanych materiałów dla założonych czasów leczenia.

TABELA 1. The values of acceptable maximum stresses for different assumed healing times.

Analiza powyższych zależności umożliwiła znalezienie wielkości obciążeń pozwalających na bezpieczną pracę implantu (bez zniszczenia) dla odpowiednich czasów leczenia. Na przykład: zrośnięcie złamanego obojczyka trwa trzy tygodnie, a szyjki kości udowej cztery miesiące [11]. Wielkości największych obciążeń jakie można bezpiecznie stosować przez wymagany okres czasu w warunkach in vitro zawiera TABELA 1.

Mimo ponad 40% redukcji wartości bezpiecznych sił w warunkach in vitro, dopuszczalne naprężenia są wysokie. Oznacza to, że kompozyty włókniste o jednokierunkowej orientacji mogą niezawodnie pracować przy znacznych wartościach naprężeń i mogą znaleźć zastosowanie m.in. w ortopedii.

Dla oceny stanu granic włókno - osnowa kompozytów PSU/CF 1D, przeprowadzono badania wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie (ILSS). Badania wykonano dla materiału wyjściowego, po inkubacji w płynie Ringera oraz po pęczaniu. Na RYS. 2. pokazano przykładowy wykres niszczenia kompozytu oraz zdjęcie przedstawiające wygląd próbki po działaniu siły niszczącej. Dla większości przypadków zaobserwowano jednokrotne ścinanie, które stanowi dopuszczalny rodzaj uszkodzeń w badaniach ILSS.

Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 2. Inkubowanie kompozytu w sztucznym środowisku biologicznym przez okres 48h nie powoduje żadnych niekorzystnych zmian stanu granic międzyfazowych. Po trzech tygodniach inkubacji zaobserwowano niewielkie zmiany w granicach błędu. Poddanie materiału pęczaniu na sucho przy naprężeniu 10 MPa przez okres 48h też nie spowodowało istotnej zmiany wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie. Natomiast w przypadku próbek kompozytowych poddanych pęczaniu w warunkach in vitro zaobserwowano około 20% spadek w porównaniu do próbek wyjściowej. Oznacza to, że sztuczne środowisko biologiczne jest odpowiedzialne za osłabienie

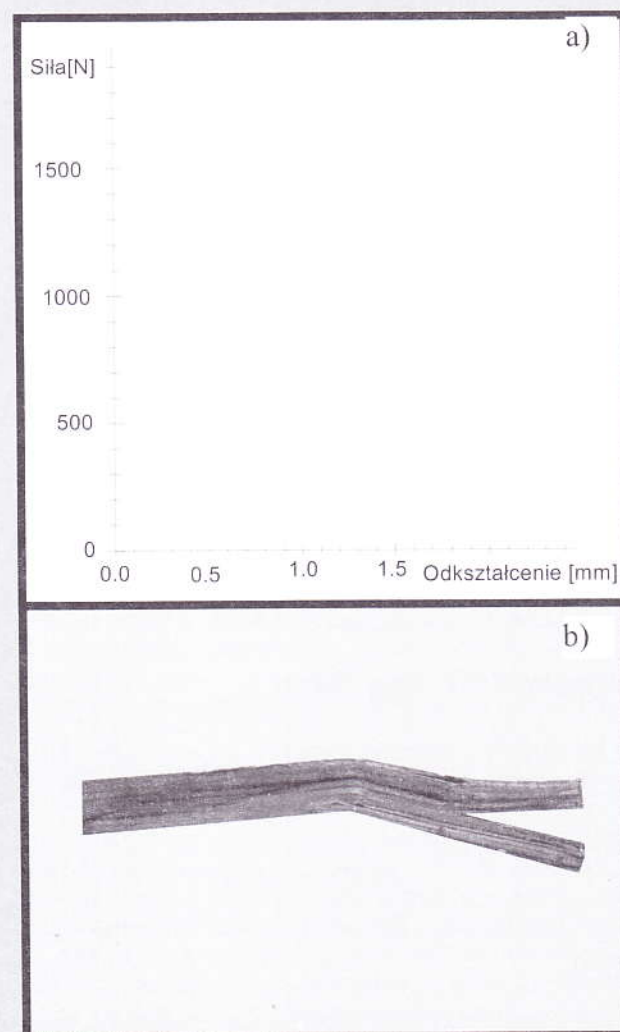
In the case of the examined samples of PSU/CF 1D composites, the following relationships were obtained:

$$\sigma = 740.2298 - 35.4404 \cdot \ln t$$

- dry conditions - $r^2 = 0.9442$

$$\sigma = 679.9205 - 37.1778 \cdot \ln t$$

- in vitro conditions - $r^2 = 0.9684$



RYS. 2. a) Przykładowa krzywa dla badania ILSS b) Wygląd próbki po działaniu siły niszczącej.

FIG. 2. a) Typical deformation curve for ILSS test; b) View of the sample after failure.

The analysis of these relationships enabled the determination of stress level allowing for safe application of the implant (avoiding failure) for predetermined healing periods. For instance: complete adhesion of broken clavicle takes about three weeks, while the adhesion of thigh bone neck lasts about four months [11]. The values of maximum loads which can be safely applied during the required healing period under in vitro conditions are given in TABLE 1.

Despite over 40% reduction of the safe stress level under in vitro conditions, the acceptable stresses are still relatively high. This means that unidirectional fibre composites may be considered dependable and work at relatively high acceptable stress levels, therefore may find good application, among others, in orthopedic surgery.

The interlayer shear strength tests (ILSS) were performed in order to determine the state of "fibre - matrix interface" in

	ILSS [MPa]	n	s
Próbka wyjściowa Sample of base material	46.9	30	5.28
Po inkubacji 48 godzin After 48 hrs incubation	46.9	30	7.27
Po inkubacji 3 tygodnie After 3 weeks incubation	43.44	30	9.47
Po pełzaniu na sucho After dry creep (48h, $\sigma=10\text{MPa}$)	45.55	3	1.28
Po pełzaniu in vitro After <i>in vitro</i> creep (48h, $\sigma=10\text{MPa}$)	38.51	3	0.67

TABELA 2. Wyniki badań ILSS dla kompozytów PSU/CF 1D przed i po inkubacji w warunkach symulujących ludzki organizm (n - ilość próbek, s - odchylenie standardowe).

TABLE 2. ILSS test results for PSU/CF 1D composites before and after incubation of conditions simulating human body chemical environment (n - number of samples, s - std. deviation).



RYS. 3. Obrazy SEM przełomów kompozytu PSU/CF 1D: a) Materiał wyjściowy (pow.2000x); b) Po pełzaniu na sucho przez okres 48h, $s = 10\text{ MPa}$ (pow. 2000x); c). Po pełzaniu in vitro przez okres 48h, $s = 10\text{MPa}$ (pow. 500x).
FIG. 3. SEM micrographs of fracture surfaces of PSU/CF composites: a). base material (magn. 2000x); b) after dry creep for 48 hours at $s = 10\text{ MPa}$ (magn. 2000x); c) after creep in vitro for 48 hours, $s = 10\text{MPa}$ (magn. 500x).

właściwości mechanicznych badanych kompozytów.

Występowanie niekorzystnych zmian zachodzących pod wpływem pełzania w warunkach *in vitro*, w kompozytach polimerowych 1D potwierdzają mikrofotografie (RYS. 3). Dla materiału wyjściowego (RYS. 3a) zaobserwowano równomierne ułożenie włókien w osnowie, natomiast dla kompozytu, który był poddany pełzaniu w warunkach *in vitro* (RYS. 3c) zauważono efekt wyciągania włókien (pull out). Widoczna słaba przyczepność włókien do matrycy polimerowej może być przyczyną znacznego spadku wytrzymałości na rozciąganie, w wyniku oddziaływania sztucznego środowiska biologicznego. W przypadku kompozytów poddanych pełzaniu na sucho (RYS. 3b) zmiany stanu granic nie są tak drastyczne i nie obserwuje się efektu wyciągania włókien.

Wnioski

Kompozyty polimerowe z ciągłymi włóknami węglowymi, ułożonymi jednokierunkowo, wydają się najbardziej atrakcyjne dla zastosowań w chirurgii kostnej. Jednakże warunki *in vitro* powodują znaczne osłabienie ich właściwości mechanicznych. Może to być spowodowane słabą adhezją

PSU/CF 1D. The experiments were conducted on the base material, after incubation in Ringer fluid, and after creep tests. FIG. 2 shows typical deformation curve of the examined composite, and FIG. 2 shows the sample after failure. In most of the examined cases the one-time shear occurred, which is an acceptable type of failure in ILSS tests.

The results of experiments described in this study are shown in Table 2. Incubation of tested composite materials in the artificial biological environment for duration of 48 hours is not conducive to unfavorable alterations of composite interfaces. Three weeks after the onset of incubation small alterations were observed, however still within the experimental measurement error. Dry conditions creep tests under the imposed stress level of 10 MPa during 48 hours did not significantly affect the interlayer shear strength. On the other hand, composites subjected to creep tests under the *in vitro* conditions showed a 20% ILSS decrease in comparison with the base material. These results indicate that artificial biological environment is responsible for deterioration of mechanical properties of the examined composites.

Photomicrographs 3a, b and c below confirm the appearance of adverse alterations in 1D polymer composites during creep processes under *in vitro* conditions.

FIG. 3a shows uniform distribution of fibres within matrix material of the base composite, while in the sample sub-

jected to *in vitro* creep (FIG. 3c) the effects of fibre pull-out can be easily observed. The obviously weak adhesion of fibres to polymer matrix may be the reason for significant decrease of tensile strength of these composites, probably due to the effects of artificial biological environment. It is worthwhile noting that in composites subjected to dry creep, the interface alterations are not so drastically visible and the fibre pull-out effects can not be observed.

Conclusions

Polymer composites with unidirectionally laid continuous fibres seem to be an attractive material for applications in orthopedic surgery, however *in vitro* conditions significantly deteriorate their mechanical properties. This effect may appear due to weak adhesion of fibres to polymer matrix. The investigation of fibre-matrix interfaces shows that delamination of 1D composites takes place in the presence of body fluids, which is confirmed by SEM observations. Future research will concentrate on elimination of adverse alterations within interfaces by surface modification of carbon fibres applied.

włókien do osnowy polimerowej. Przeprowadzone badania stanu granic włókno - osnowa pokazują, że w warunkach płynów ustrojowych następuje delaminacja kompozytów 1D. Potwierdzają to obrazy SEM. Dalsze prace badawcze będą zmierzać m.in. w kierunku wyeliminowania niekorzystnych zmian zachodzących na granicach między fazami, poprzez modyfikację powierzchni włókien węglowych.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Piśmiennictwo

- [1] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, Kam W. Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61 (2001), s. 1189-1224.
- [2] S.L. Evans, P.J. Gregson: Composite technology in load - bearing orthopaedic implants, *Biomaterials* 19 (1998), s. 1330-1342
- [3] J. Chłopek: Kompozyty w medycynie, *Kompozyty*, nr 1, (2001), s. 50-54.
- [4] B. Szaraniec, J. Chłopek, M. Błażewicz: Zmiany właściwości mechanicznych kompozytów węglowo - fosforanowych w warunkach in vitro, *Inż. Biomat.* Nr 17,18,19 (2001), s. 70-72.
- [5] J. Chłopek, M. Błażewicz, B. Szaraniec: Wpływ sztucznego środowiska biologicznego na właściwości mechaniczne kompozytów węglowo-fosforanowych, *Kompozyty*, 2 (2002) 4, s. 163-166.
- [6] G. Kmita, J. Chłopek: Ocena trwałości kompozytowych śrub polimerowych poddanych stałym obciążeniom w warunkach in vitro, *Inż. Biomat.* Nr 17, 18, 19 (2001), s. 67-69.

Acknowledgements

This work was realized within the scope of research project PBZ-KBN-082/T08/2002, financed by the Committee of Scientific Research (KBN).

References

- [7] G. Kmita: Ocena biomechaniczna kompozytowych śrub do zespalania kości, *Rozprawa doktorska*, AGH, Kraków 2003.
- [8] R.A. Latour, J. Black: Development of FRP composite structural biomaterials: Fatigue strength of the fiber/matrix interfacial bond in simulated in vivo environments, *Journal of Biomed. Mat. Res.*, 27 (1993), s. 1281-1291.
- [9] L.M.Wenz, K.Merritt, S.A.Brown, A.Moet: In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites, *Journal of Mat. Res.*, vol. 24, (1990), s. 207-215.
- [10] Wilczyński A.P.: *Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej*, Warszawa 1984.
- [11] Gruca A.: *Chirurgia ortopedyczna*, Tom II, Warszawa, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, 1966, s. 166.

BADANIA HISTOPATOLOGICZNE ODCZYNÓW TKANKOWYCH WOKÓŁ
WSZCZEPU BIOCERAMICZNEGO MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ
ZOL-ŻEL

Niedzielski K.,* . Synder M.,* , Łączka M.,**, Cholewa Kowalska K.,**, Zieliński K. .,***
Koktysz R.***

*Klinika Ortopedii i Ortopedii Dziecięcej

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

**Katedra Szkła i Emalii

Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie

***Zakład Patomorfologii i Cytobiologii Klinicznej Wydziału Wojskowo-Lekarskiego

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

Celem pracy była ocena histopatologiczna procesów towarzyszących wypełnieniu

doświadczalnie wytworzonego ubytku kostnego materiałem bioceramicznym Sz2

wyprodukowanym w Katedrze Emalii i Szkła Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie

Do badań użyto bioszkła otrzymanego metodą zol - żel o składzie chemicznym: 80 %mol

SiO₂; 4 %mol P₂O₅; 16 %mol CaO.

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 3-8]

EVOLUTION AND TYPE OF HISTOLOGICAL CHANGES IN THE AREA ADJESCENT
TO IMPLANTED, ZOL-GEL DERIVED, CERAMIC SZ2 BIOMATERIAL

Niedzielski K.,* . Synder M.,* , Łączka M.,**, Cholewa Kowalska K.,**, Zieliński K. .,***
Koktysz R.***

*Klinika Ortopedii i Ortopedii Dziecięcej

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

**Katedra Szkła i Emalii

Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie

***Zakład Patomorfologii i Cytobiologii Klinicznej Wydziału Wojskowo-Lekarskiego

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

The aim of the work was histopathological evaluation of the processes accompanying filling

of experimentally created bone loss with bio-ceramic material Sz2 produced in the Chair of

Enamel and Glass of the University of Science and Technology in Cracow. For experiments a

zol-gel derived bio-glass with the following chemical composition: 80% mol SiO₂; 4% mol

P₂O₅; 16% mol CaO was used.

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 3-8]

BADANIA BIOMECHANICZNE NOWEJ GENERACJI CERAMIKI SZ2 JAKO
MATERIAŁÓW KOŚCIOZASTĘPCZYCH STOSOWANYCH W WYPEŁNIENIU
UBYTKÓW KOSTNYCH WYTWORZONYCH DOŚWIADCZALNIE

Niedzielski K.,* Synder M.,* S. Mazurkiewicz.,**

Łączka M.,*** Cholewa-Kowalska K.,*** Koktysz R, ****

*Klinika Ortopedii i Ortopedii Dziecięcej

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

**Katedra Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki

Politechniki Krakowskiej

*** Katedra Szkła i Emalii

Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie

****Zakład Patomorfologii i Cytobiologii Klinicznej Wydziału Wojskowo- Lekarskiego

Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 8-12]

THE STRENGTH TEST ANALYSIS WITH NEW GENERATION BIOCERAMICS SZ2

AS A BONE SUBSTITUTE OF BONE FILLED WITH EXPERIMENTAL BONE DEFECT

Kryspin Niedzielski,*, Synder M. * Stanisław Mazurkiewicz, ** Łączka M., *** Cholewa-Kowalska K., *** Koktysz R., ****

* Clinic of Orthopaedics, and Child's Orthopaedics, Medical University of Lodz

** Faculty of Experimental Mechanics and Biomechanics

of the Institute of Technology Cracov, Poland

*** The Department of Enamel and Glass,

AGH University of Science and Technology, Cracov

**** Patomorphology and Cytobiology Clinic Department

of Medicine-Army, Medical University of Lodz

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 8-12]

BADANIA BIOZGODNOŚCI TKANKOWEJ MATERIAŁU SZ2 OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL

Niedzielski K.,* Synder M* Zamorska L.,** Łączka M., *** Cholewa Kowalska K.,***

Żołnerek M.,** Menaszek E.,** Koktysz R., ****

*Klinika Ortopedii i Ortopedii Dziecięcej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

**Zakład Cytobiologii i Histochemii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

***Katedra Szkła i Emalii Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie

****Zakład Patomorfologii i Cytobiologii Klinicznej Wydziału Wojskowo-Lekarskiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

Celem badań było określenie charakteru odpowiedzi komórkowej i stopnia biozgodności tkankowej dla wszczepionego w mięśnie pośladkowe biomateriału Sz2

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 12-16]

TISSUE BIOCOMPATIBILITY RESEARCH OF THE SZ2 MATERIAL OBTAINED WITH USE OF ZOL-GEL METHOD

Niedzielski K.,* Synder M.,* Zamorska L.,** Łączka M., *** Cholewa Kowalska K.,***

Żołnerek M.,** Menaszek E.,** Koktysz R., ****

* Orthopaedics and Children Orthopaedics Clinic Medical Faculty of University in Lodz

** Cytobiology and Histochemistry Department Collegium Medicum of the Jagiellonian University in Cracow

***Chair of Glass and Enamel of University of Science and Technology in Cracow

****Pathology and Cytopathology Department Medical Faculty of Medical University in Lodz

The aim of the study was to determine a character of cellular response and a degree of tissue biocompatibility of bio-material Sz2 implanted in the gluteal muscles.

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 12-16]

ROLA OBRÓBKİ POWIERZCHNIOWEJ W KSZTAŁTOWANIU WŁASNOŚCI ŻYTKOWYCH IMPLANTÓW ZE STOPÓW TYTANU

Monika Gierzyńska-Dolna*, Tadeusz Wierzchoń**, Janina Adamus*, Piotr Lacki

*Politechnika Częstochowska

**Politechnika Warszawska

Streszczenie

W pracy podano wyniki badań tarciovo-zużyciowych próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V, poddanych różnym rodzajom obróbki powierzchniowej. Stwierdzono, że najkorzystniejszą obróbką jest azototytanowanie metodą jarzeniową.

Słowa kluczowe: biomateriały, stopy tytanu, obróbka powierzchniowa, odporność na zużycie

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 17-20]

A ROLE OF SURFACE TREATMENT IN CREATION OF PROPERTIES OF IMPLANTS MADE OF TITANIUM ALLOYS

Monika Gierzyńska-Dolna*, Tadeusz Wierzchoń**, Janina Adamus*, Piotr Lacki*

*Częstochowa University of Technology

**Warsaw University of Technology

Abstract

In the paper the results of friction and wear tests carried out with samples made of Ti6Al4V titanium alloy after different kinds of treatment were given. It was stated that nitrogen titanizing by arcing method is the most advantageous treatment.

Keywords: biomaterials, titanium alloys, surface treatment, wear resistance

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 17-20]

SYNTEZA POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO) - POLIMERU STOSOWANEGO W INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ

Jolanta Polaczek, Jan Pielichowski, Ewa Dziki

Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych

Politechnika Krakowska

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 21-23]

SYNTHESIS OF POLY-(ASPARTIC ACID) - POLYMER USED IN BIOMEDICAL ENGINEERING

Jolanta Polaczek, Jan Pielichowski, Ewa Dziki

Department of Chemistry and Technology of Polymers

Technical University Cracow

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 21-23]

SYSTEM STABILIZACJI PRZESZCZEPU KOSTNEGO ALLOGENICZNEGO W PROTEZOPLASTYCE REKONSTRUKCYJNEJ I REWIZYJNEJ PANEWEK ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

B. Wójcik*, J. Jasiński**, B. Stodolnik***, L. Jeziorski**, M. Lubas**

*Oddział Chirurgii Urazowo-Ortopedycznej Szpitala Miejskiego nr 1 w Sosnowcu

**Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej

***Instytut Technologii Maszyn i AP Politechniki Częstochowskiej

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 24-25]

STABILIZATION SYSTEM OF THE BONE ALLOGENIC GRAFT IN THE RECONSTRUCTIVE AND REVISION PROTESOPLASTY OF THE HIP JOINT ENDOPROSTHESES ACETABULUMS

B. Wójcik*, J. Jasiński**, B. Stodolnik***, L. Jeziorski**, M. Lubas**

* Department of Trauma-Orthopedic Surgery, Hospital 1, Sosnowiec

** Institute of Materials Engineering, Technical University of Częstochowa

***Institute of Production Engineering and Automation, Technical University of Częstochowa

[Engineering of biomaterials, 28, (2003), 24-25]

WPLYW WARUNKÓW IN VITRO NA STAN GRANIC MIĘDZYFAZOWYCH KOMPOZYTÓW WŁÓKNISTYCH STOSOWANYCH NA IMPLANTY

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

Katedra Biomateriałów

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,

Akademia Górniczo - Hutnicza,

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ warunków sztucznego środowiska biologicznego na trwałość implantów kompozytowych, o osnowie z polisulfonu wzmocnionego włóknami węglowymi długimi, ułożonymi w jednym kierunku. Trwałość materiałów określono poprzez badania pełzania na sucho i w warunkach *in vitro*. Pod wpływem tych ostatnich zaobserwowano 40% spadek trwałości w stosunku do kompozytu poddanego obciążeniom na sucho. Przyczyną była zmiana stanu granic międzyfazowych włókno - osnowa. Zachodzące efekty wyjaśniono przy pomocy badań wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe (ILSS) oraz analizy obrazów SEM.

[Inżynieria Biomateriałów, 28, (2003), 26-30]

THE EFFECTS OF IN VITRO CONDITIONS ON THE INTERFACES IN FIBRE COMPOSITES USED AS IMPLANTS

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

Institute of Materials Engineering and Ceramics

AGH University of Science and Technology

Cracow, Poland

Abstract

This work presents the results of investigation of the effects of simulated biological environment on the durability of composite implants made of polysulfone matrix and unidirectionally oriented continuous fibres. Durability was investigated by examining dry and "in vitro" creep properties. The latter conditions lead to 40% decrease of durability as compared to dry loading conditions. The reason was found to be the alteration within the fibre/matrix interphase. The observed effects were explained with use of interlaminar shear strength tests (ILSS) as well as by performing the SEM analysis of the areas of interest.

[Engineering of Biomaterials, 28, (2003), 26-30]